Zur Kenntnis

der

Monohalogenphenole.

Von

Dr. William J. Wohlleben.

Zur Kenntnis

der

Monohalogenphenole.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

William J. Wohlleben

aus Chicago, Ill., U. S. A.

ACAD.
LOGO.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1909

Respectfully dedicated to

S. M.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0022

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz in der Zeit vom November 1906 bis zum Juli 1908 ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

ERSTER ABSCHNITT.

Einfache Abkömmlinge von Monochlor-, Monobrom- und Monojod-Phenolen.

Einleitung.

Aus der folgenden Zusammenstellung ergibt sich, wann und von wem die Monohalogenphenole zuerst dargestellt worden sind:

1. **o-Chlorphenol:** Faust und Müller[1] (1874); Kramers[2] (1874).
2. **m-Chlorphenol:** Beilstein und Kurbatow[3] (1875); Uhlemann[4] (1878).
3. **p-Chlorphenol:** Dubois[5] (1867); Petersen und Baehr-Predari[6] (1871); Beilstein und Kurbatow[7] (1875).
4. **o-Bromphenol:** Hübner und Brenken[8] (1873).
5. **m-Bromphenol:** Wurster und Nölting[9] (1874).
6. **p-Bromphenol:** Cahours[10] (1844); Hübner und Brenken[11] (1873).

[1] Ann. d. Chemie, **173,** 303 (1874).
[2] Ann. d. Chemie, **173,** 331 (1874).
[3] Ann. d. Chemie, **176,** 45 (1875).
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **11,** 1161 (1878).
[5] Zeitschrift f. Chemie, **1866,** 706; **1867,** 205. [Zitiert nach Fehlings: Handwörterbuch d. Chemie, **V,** S. 20, 21].
[6] Ann. d. Chemie, **157,** 125 (1871).
[7] Ann. d. Chemie, **176,** 30 (1875).
[8] Ber. d. D. chem. Ges. **6,** 171 (1873).
[9] Ber. d. D. chem. Ges. **7,** 905 (1874).
[10] Ann. d. Chemie, **52,** 338 (1844).
[11] Ber. d. D. chem. Ges. **6,** 173 (1873).

7. **o-Jodphenol:** Nölting und Wrzesinski[1] (1875); Körner[2] (1866).
8. **m-Jodphenol:** Nölting und Stricker[3] (1887).
9. **p-Jodphenol:** Schützenberger und Sengenwald[4] (1862); Grieß[5] (1865); Körner[6] (1868); Nölting und Stricker[7] (1887).
10. **p-Fluorphenol:** Wallach und Heusler[8] (1888).

Die an zweiter oder dritter Stelle genannten Autoren erhielten die betreffenden Körper in reinerem Zustande als ihre Vorgänger.

Wie man sieht, sind die Monohalogenphenole schon seit Jahrzehnten bekannt; trotzdem sind sie im Vergleich zu anderen einfachen Benzolderivaten überraschend wenig untersucht worden. Viele ihrer nächsten Abkömmlinge fehlten bisher ganz, wie ein Blick auf die am Ende dieser Arbeit befindliche Tabelle lehrt. Diese Erscheinung steht nicht vereinzelt da. Bei der außerordentlich schnellen Entwicklung der organischen Chemie sind ihre Einzelgebiete ungleich eingehend durchforscht worden. Manche recht wichtige Verbindung oder Gruppe von Substanzen ist bis in die letzte Zeit hinein bezüglich ihrer Darstellung, ihres technischen Reinheitsgrades oder ihrer Reaktionen nicht genügend genau studiert worden.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **8,** 820 (1875).
Zeitschrift f. Chemie, **1866,** 662.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 3020 (1887).
[4] Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie, **1862,** 414 [Vergleich Fehlings Handwörterbuch d. Chemie, **V,** S. 25]. Compt. rend. **54,** 199 (1862).
[5] Zeitschrift f. Chemie, N. F. **1,** 427 (1865).
[6] Ann. d. Chemie, **137,** 213, (1866).
[7] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 3021 (1887).
[8] Ann. d. Chemie, **243,** 228 (1888).

Einige wenige Beispiele mögen das Gesagte illustrieren.

Für den Methylalkohol wird seit Jahrzehnten der Siedepunkt 66° in den Lehrbüchern aufgeführt. Erst Schiff [1] zeigte, daß diese Angabe um nicht weniger als 1 ½ Grad zu hoch ist, was durch die sorgfältigen Forschungen Gyrs [2] ganz neuerdings bestätigt worden ist.

Noch auffallender war die Entdeckung von 0,5 % Thiophen im technischen Benzol durch Victor Meyer [3]. Zu Tausenden von Kilogrammen war das Benzol durch die Hände der Techniker und Theoretiker gegangen, ohne daß diese wichtige Verunreinigung bemerkt worden wäre. Ja sogar eine Reaktion war für Benzol angegeben worden — die Indopheninreaktion [4] — die in Wirklichkeit nicht diesem, sondern dem Thiophen zukommt.

Unzählige Male waren Diazoniumsalze in der Technik und in der Wissenschaft dargestellt und untersucht worden, bevor bemerkt wurde, daß sie leicht in Isodiazoverbindungen [5] überzugehen vermögen.

Benzolsulfosaures Kalium und Natrium werden seit langer Zeit in den Handel gebracht und als Übungspräparate dargestellt. Aber erst seit wenigen Jahren

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2971 (1882). — Lieb. Ann. **220,** 100 (1883); Lieb. Ann. **223,** 69 (1884).

[2] «Über Veresterung, Esterverseifung u. Salzbildung bei arylierten Essigsäuren u. einigen Abkömmlingen derselben»: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie, **III,** 94 (1908).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2893 (1882). — Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 1465 (1883).

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 1311 (1879).

[5] Schraube und Schmidt, Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 514 (1894). — Bamberger, ebenda, 619, 2582, 2939.

finden sich nähere Angaben über diese Salze in der Literatur. (Bistrzycki[1], Norton[2]).

Hydrazobenzol wurde Jahre lang in sehr großem Maßstabe hergestellt, ohne daß eine bequeme Darstellungsvorschrift dafür allgemein bekannt war, bis Bistrzycki[3] und bald darauf Teichmann[4] und H. Erdmann[5] solche gaben.

Was nun die Monohalogenphenole betrifft, so ist ihre Vernachlässigung wenigstens teilweise leicht zu erklären. Manche von ihnen besitzen einen so widerwärtigen, anhaftenden Geruch, daß die Beschäftigung mit ihnen nicht verlockend erscheint. Ist es doch vorgekommen, daß ein in gutem Gange befindlicher Großbetrieb zur Darstellung des o-Chlorphenols aufgegeben werden mußte wegen der unerträglichen Belästigung der Nachbarschaft durch den Geruch dieses Produktes. Hierzu kommt, daß o-Chlorphenol und o-Bromphenol — beide Flüssigkeiten — nur sehr schwer rein zu erhalten sind, wenn sie durch Halogenierung von Phenol dargestellt werden, indem sich nicht nur die isomeren Paraverbindungen, sondern leicht auch höher halogenierte Produkte bilden. Geht man aber zur Gewinnung von Halogenverbindungen von den entsprechenden Bromanilinen aus, z. B. für das m-Bromphenol, so hat man unter der schlechten Ausbeute zu leiden, welche die Grieß'sche Reaktion hier ergibt.

So dürfte es gekommen sein, daß die Tabelle ein-

[1] Levy und Bistrzycki, Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate; IV. Auflage (1902), S. 144.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **19,** 835-38 (1897). — Vergl. Chem. Centr.-Bl. **1891,** II, 1139.

[3] Dissertation, Berlin (1892), S. 14.

[4] Zeitschr. f. angew. Chemie, **1893,** 67.

[5] Zeitschr. f. angew. Chemie, **1893,** 163.

facher Abkömmlinge von Monohalogenphenolen so überraschend viele Lücken aufweist, daß z. B. keine einzige Acetylverbindung der Monohalogenphenole bekannt war. Möglicherweise trug auch noch der Umstand hierzu bei, daß verhältnismäßig viele Derivate sich bei Zimmertemperatur als flüssig erweisen, also im allgemeinen schwerer zu reinigen sind als feste, krystallisierte Körper.

Die vorliegende Arbeit hat sich nun in ihrem ersten Abschnitt, dem Hauptteil, zum Ziel gesetzt, eine Reihe von einfachen Derivaten der Monohalogenphenolen darzustellen und mit einander zu vergleichen. Alle Lücken des Systems konnten freilich noch nicht ausgefüllt werden, immerhin doch sechzehn.

In ihrem zweiten Abschnitt beschäftigt sich die Arbeit mit der Verwendung des m-Chlor- und des m-Bromphenols zur Kondensation mit Benzilsäure im Anschluß an die Arbeiten von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern über die Kondensation von ein- und mehrwertigen Phenolen mit der gleichen Säure. Hierüber wäre im allgemeinen zu bemerken, daß bisher nur in verhältnismäßig sehr seltenen Fällen die Halogenphenole zu Kondensationen benutzt worden sind, während, wie bekannt, Phenole und Phenoläther zu vielen Reaktionen dieser Art gedient haben. Es läßt sich nicht ohne weiteres sagen, ob auch in diesen Fällen die unangenehmen physiologischen Eigenschaften der Halogenphenole an der Vernachlässigung schuld sind, die sie erfahren haben, oder ob, was wahrscheinlicher ist, die betreffenden Paarungsversuche sich auf Halogenphenole nicht übertragen lassen [1]. Da negative Versuchsergeb-

[1] Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 2539 und 2530, Anmerkung 3. (1907.)

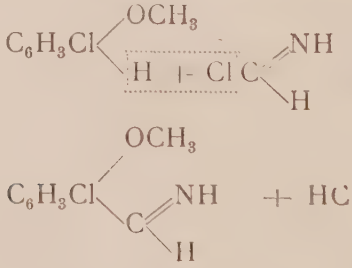
nisse meist nicht veröffentlicht werden, bietet die Literatur hierüber wenig Aufschluß. Es ist deshalb im hiesigen Laboratorium begonnen worden, eine Anzahl typischer Phenolkondensationen auf ihre Verwendbarkeit bei den Halogenphenolen zu prüfen. Die Untersuchungen des zweiten Abschnittes wurden in dieser Absicht ausgeführt.

Von Kondensationen mit Halogenphenolen finden sich in der Literatur, wie gesagt, nur wenige beschrieben. Dazu gehören:

1. Die Parung von Benzilsäure mit o-Chlorphenol nach Bistrzycki und v. Siemiradzki [1].

2. Die Vereinigung von Formaldehyd mit gewissen Bromphenolen, während andere halogenierte Phenole, z. B. das p-Brom-o-Kresol, dieser Reaktion nicht zugänglich ist [2].

3. Die Kondensation von m-Chlorphenol, m-Bromphenol und anderen halogenierten Phenolen oder Phenoläthern mit Imidoformylchlorid (entstanden durch Vereinigung von Blausäure mit Salzsäure) nach Gattermann [3]; z. B.

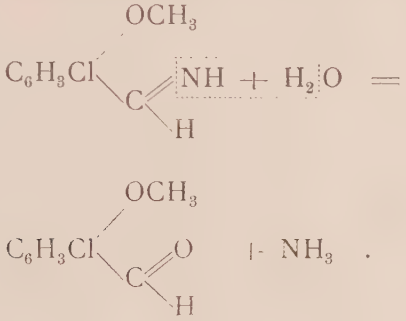


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 65 (1906).

[2] Auwers u. Baum, Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 2345 (1896); Auwers u. Traun, Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 3315 (1899). — Vergl. Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 2529 (1907).

[3] Ann. d. Chemie, **347,** 348 (1906).

Die erhaltenen Aldimide liefern bekanntlich mit verdünnten Säuren die entsprechenden Aldehyde (die sogenannte *Blausäuremethode* zur Synthese der aromatischen Aldehyde):



Experimenteller Teil.

1. Derivate der Monochlorphenole.

Das käufliche o-Chlorphenol und seine Reinigung.

Obschon die zu den später beschriebenen Versuchen benutzten Proben von o-Chlorphenol sich als unrein erwiesen, konnte die eigene Darstellung desselben im Laboratorium nicht aufgenommen werden, weil die damit verbundene unvermeidliche Verbreitung des erwähnten widerwärtigen Geruches nicht nur für den Darsteller des Produktes selbst, sondern auch für alle im Laboratorium Beschäftigten äußerst lästig gewesen wäre. Es wurde vielmehr versucht, die käuflichen Proben zu *reinigen*, eine Arbeit, unter der die Laboratoriumsgenossen verhältnismäßig weniger zu leiden hatten.

Die in Arbeit genommenen o-Chlorphenole sollen mit I, II, III bezeichnet werden.

o-Chlorphenol I zeigte bei der Chlorbestimmung, die hier, *wie überhaupt im Laufe der ganzen Arbeit* stets nach der Methode von Carius vorgenommen wurde, annähernd den berechneten Chlorgehalt:

0,2090 g Substanz gaben
0,2390 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 28,29 %	27,63 %

Dennoch war es keineswegs rein. Als es nämlich nach der sogenannten Methode von Schotten-Baumann benzoyliert wurde, schied sich ein gelbliches dickes Öl aus, das über Nacht teilweise erstarrte. Während der ölig gebliebene Teil ohne Zweifel aus dem zu erwartenden o-Chlorphenylbenzoat bestand, erwies sich der kleinere, feste Anteil, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, als *chlorfrei* und stellte, wie sich aus seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften ergab, *Benzoësäurephenylester* vor.

0,1416 g Substanz lieferten
0,4096 g Kohlendioxyd und
0,0640 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2$:
C 78,88 %	78,78 %
H 5,02 %	5,05 %

Der Schmelzpunkt der in mikroskopischen, farblosen Prismen krystallisierenden Substanz lag bei 70°, während Guareschi[1] dafür 68–69° gefunden hatte.

Aus diesem Auftreten von Phenylbenzoat bei der Benzoylierung des o-Chlorphenols I ist zu schließen, daß das letztere freies Phenol enthielt. Wenn es trotzdem annähernd den richtigen Chlorgehalt gezeigt hatte, so ließ sich das nur erklären durch die Annahme, daß es außerdem noch höher chlorierte Produkte (Di- und Trichlorphenole) enthielt.

Nun wurde versucht, o-Chlorphenol I zu reinigen, indem es einer zweimaligen Destillation unter gewöhn-

[1] Ann. d. Chemie **171**, 140 (1873).

lichem Druck[1] unterworfen wurde. Der Siedepunkt lag bei 174°, bezw. 175°. Das Destillat erstarrte in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu einer weißen, krystallinischen Masse und wurde in dem Graebeschen Schmelzpunktsapparate[2] in kaltem Wasser langsam zum Schmelzen gebracht. Bei + 7° bis 8° schmolz die Probe (ca. 6 g) fast ganz gleichmäßig. Bei der Chlorbestimmung gaben

0,2720 g Substanz
0,2510 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 22,44 %	27,63 %

Eine nochmalige Destillation lieferte ein Produkt mit folgendem Chlorgehalt:

0,2668 g Substanz gaben
0,2540 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl: 23,53 %	27,63 %

Obwohl also das destillierte Produkt I den für o-Chlorphenol angegebenen[3] Schmelz- und Siedepunkt (+ 7° bis 8° und 174° bis 175°) besessen hatte, war es

[1] In Freiburg (Schweiz) beträgt der mittlere Atmosphärendruck 707,5 mm.

[2] Abgebildet z. B. bei Levy und Bistrzycki, Anleitung zur Darstellung org.-chem. Präparate, IV. Auflage (1902), S. 5.

[3] Kramers, Ann. d. Chemie, **173**, 331 (1874).

doch, den Analysen zufolge, keineswegs rein, sondern enthielt offenbar noch eine erhebliche Menge Phenol.

Nicht viel erfolgreicher war ein anderes Reinigungsverfahren. Es wurde nämlich versucht, dem käuflichen (noch nicht destillierten) Produkt I durch wiederholtes Ausschütteln mit großen Mengen Wasser das Phenol zu entziehen, da letzteres bekanntlich in 15 Teilen Wasser von 16° löslich ist, während das o-Chlorphenol sich in viel geringerem Grade löst. 100 g o-Chlorphenol I wurden daher mit einem Liter Wasser tüchtig durchgeschüttelt; das ungelöste Chlorprodukt wurde hierauf abgelassen, über Chlorcalcium getrocknet und in einem zweikugeligen Ladenburg-Kolben[1] fraktioniert. Die Hauptmenge (etwa 50 g) des Destillats ging bei 174° (unter 717 mm. Barometerstand) als wasserhelle Flüssigkeit über, die in einer Kältemischung zu einer weißen Krystallmasse vom Schmelzpunkt + 4° bis 6° erstarrte.

0,2852 g Substanz gaben
0,3012 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 26,09 %	27,63 %

Der Reinheitsgrad des Destillates befriedigte noch nicht. Es wurde daher noch einmal mit 500 ccm Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und fraktioniert. Der Siedepunkt war um einen Grad gestiegen; das Resultat einer erneuten Analyse aber war nur wenig besser.

[1] Ann. d. Chemie, **247**, 3 (1888).

0,1768 g Substanz lieferten
0,1834 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 26,23 %	27,63 %

Dieses Verfahren eignet sich also nicht zur Reinigung des technischen o-Chlorphenols.

o-Chlorphenol II. Dieses Produkt, welches von der Fabrik bereits durch Ausfrieren gereinigt war, wurde nur einer zweimaligen sorgfältigen Destillation unterworfen. Es siedete bei 175° und schmolz bei + 7°. Bei der Chlorbestimmung gaben

0,2412 g Substanz
0,2634 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 26,99 %	27,63 %

Das Präparat ist daher als ziemlich rein zu betrachten; jedoch dürfte es noch ein wenig Phenol enthalten. Das isomere p-Chlorphenol, sowie Dichlorphenole waren durch die Fraktionierung wohl ziemlich entfernt worden, da sie erheblich höher sieden:

p-Chlorphenol bei 217°;
2,4-Dichlorphenol bei 209-210°;
2,6-Dichlorphenol bei 218-220°.

o-Chlorphenol III, von der Fabrik als «rein» geliefert, erwies sich nach einmaliger Rektifikation (Siedepunkt 175°, Schmelzpunkt + 7°) als mangelhaft.

0,2650 g Substanz gaben
0,2852 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 26,63 %	27,63 %

Eine zweite Rektifikation (immer im Ladenburg-Kolben vorgenommen) steigerte den Chlorgehalt ein wenig, offenbar durch Entfernung von etwas Phenol.

0,2850 g Substanz lieferten
0,3118 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 27,04 %	27,63 %

Mit diesem technischen Produkt III wurde, ohne daß es vorher destilliert worden wäre, nun eine Reinigung auf chemischem Wege versucht, auf Grund der Tatsache, daß Phenol selbst mit einer kalten, mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat kein Phenolat gibt [1], während das o-Chlorphenol, wie auch das p-Chlorphenol unter diesen Umständen Phenolate bilden [2].

50 g o-Chlorphenol III wurden mit einem reichlichen Überschuß einer 10-prozentigen Kaliumcarbonatlösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt, wobei sie in Lösung gingen. Nun wurde die Lösung mit Äther durchgeschüttelt zur Entfernung des freien Phenols. Aus der abgelassenen alkalischen Schicht fiel auf Zusatz von Salzsäure das o-Chlorphenol wieder aus; es wurde über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und zwei-

[1] Baumann, Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 686 (1877).

[2] Die gegenteilige Angabe von Petersen u. Baehr (Ann. d. Chemie, **157,** 125 [1871]) bezüglich des p-Chlorphenols und Sodalösung ist, wie direkt festgestellt wurde, irrtümlich.

mal fraktioniert. Es siedete konstant bei 174°. Die Chlorbestimmung ergab folgendes:

0,2250 g Substanz lieferten
0,2496 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OCl:
Cl 27,44 %	27,63 %

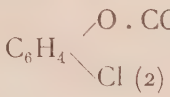
Diese Zahl ist recht befriedigend. Leider aber muß bemerkt werden, daß die Ausbeute an diesem reinen Produkt nur ungefähr 20 % des Ausgangsmaterials III betrug, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das o-Chlorphenol der Kaliumcarbonatlösung durch den Äther *auch* zum Teil entzogen wurde [1], und daß es überdies in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Auf ähnlichen Erwägungen scheint die Reinigung des nach dem deutschen Patent Nr. 76,597 (E. Merck, Darmstadt) dargestellten o-Chlorphenols zu beruhen, dessen Patentanspruch lautet: « Verfahren zur Reinigung des ...rohen ... o-Chlorphenols, darin bestehend, daß man das Reaktionsgemisch teilweise an Basen (zweckmäßig Kali oder Natron usw.) bindet und alsdann destilliert ». Die Destillation soll erfolgen mittels Wasserdampf oder im Vakuum.

[1] Vgl. Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 3078, 3082, 3084 (1899), sowie Seeligmann, Inaugural-Dissertation, Zürich (1908), S. 44.

o-Chlorphenylacetat

[Essigsäure-2-Chlorphenylester],



Das gereinigte o-Chlorphenol III (S. 22) wurde nun nach der Methode von C. Liebermann und O. Hörmann[1] acetyliert: 10 g Chlorphenol wurden mit 10 g frisch entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat und 45 ccm Essigsäureanhydrid etwa zehn Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt war. Das o-Chlorphenylacetat blieb als fast klares Öl zurück und wurde über geschmolzenem Chlorcalcium scharf getrocknet. Die darauffolgende zweimalige Destillation des Produktes geschah unter vermindertem Druck, um einer etwaigen Zersetzung möglichst vorzubeugen. Es wurden folgende konstante Siedepunkte beobachtet:

105° bei 16 mm Quecksilberdruck;
103° bei 15 mm Quecksilberdruck.

Der dem Siedepunkt entsprechende Druck wurde nicht mit dem Manometer der gebräuchlichen Form[2] gemessen, weil sich wiederholt gezeigt hatte, daß dieselbe nicht zweckmäßig ist. Es kommt bei ihr nämlich leicht vor, daß Dämpfe in das Vakuum des Mano-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).
[2] Abbildung: Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 820 (1889).

meters gelangen. Vielmehr wurde eine durch das partielle Vakuum aufgesaugte Quecksilbersäule direkt gemessen und ihre Höhe von dem herrschenden Barometerstand abgezogen. Dieses Verfahren wurde später bei allen Destillationen unter vermindertem Druck angewandt. Im übrigen wurden alle Vorsichtsmaßregeln beobachtet, die R. Anschütz und H. Reitter in dem trefflichen Werkchen « Die Destillation unter vermindertem Druck » (Bonn, Verlag von Fried. Cohen, 1895) angeben.

Das erhaltene wasserhelle, noch schwach nach Essigsäureanhydrid riechende o-Chlorphenylacetat konnte in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden. In Berührung mit flüssiger Luft erstarrte das Produkt fast augenblicklich. Aber auch mit Hilfe eines breiigen Gemisches von festem Kohlendioxyd [1] und Äther wurde eine genügend tiefe Temperatur erzeugt, um das Chlorprodukt zu weißen, konzentrisch gruppierten Prismen erstarren zu lassen. Diese schmolzen bei langsam steigender Temperatur zwischen — 20,5 und — 19,5°.

Die Chlorbestimmung im vorliegenden Körper wurde durch sechsstündiges Erhitzen der Substanz im Rohr (nach Carius) bei 285° ausgeführt.

0,2632 g Substanz gaben
0,2186 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:
Cl 20,55 %	20,82 %

[1] Vgl. Landolt, Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 309 (1882).

Das spezifische Gewicht des o-Chlorphenylacetats

$$D_4^{20} = 1{,}2166$$

wurde nach den Angaben von Brühl[1] und Ostwald-Luther[2] ermittelt. Dazu diente die Ostwald'sche Form des sogenannten Sprengel'schen Pyknometers. Die Feststellung aller in dieser Arbeit bestimmten spezifischen Gewichte erfolgte bei einer Wasserbadtemperatur von 20°. Die Beobachtungen sind sämtlich auf Wasser von 4° bezogen und auf den luftleeren Raum reduziert nach der Formel

$$D_4^{20} = \frac{m}{w} (Q \quad \lambda) \mid \lambda \quad .$$

Darin bedeutet

m = das Gewicht der Substanz,
w = das Gewicht des Wassers in der Luft bei 20°,
Q = die Dichtigkeit des Wassers bei 20° (= 0,99827),
λ = die mittlere Dichtigkeit der Luft (= 0,0012).

Also ist

$$D_4^{20} = \left(\frac{m \cdot 0{,}99707}{w}\right) + 0{,}0012 \quad .$$

Gewicht des o-Chlorphenylacetats bei 20° = 2,4740 g

[1] Ann. d. Chemie, **203,** 4 (1880).

[2] Ostwald-Luther: Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung Physiko-chemischer Messungen; II. Auflage. Leipzig, 1902.

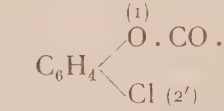
Gewicht [1] des gleichen Volums Wasser bei 20° = 2,0332 g, woraus folgt

$$D_4^{20} = \left(\frac{2{,}4740 \times 0{,}99707}{2{,}0332}\right) + 0{,}0012$$

$$D_4^{20} = 1{,}2166 \ .$$

o′-Chlorphenyl-m-Nitrobenzoat

[3-Nitrobenzoësäure-2′-Chlorphenylester],



2 g (1 Molekül) des gereinigten o-Chlorphenols III wurden in 80 g (5 ½ Moleküle) einer titrierten 10-prozentigen Natronlauge gelöst, 6 g (2 Moleküle) fein gepulvertes m-Nitrobenzoylchlorid hinzugegeben und das Gemisch in einem mit Thermometer versehenen Rundkolben auf dem Wasserbade unter beständigem Umschütteln gelinde erwärmt. Bei ungefähr 35° schmilzt das in Suspension gehaltene Chlorid und bei weiterem Schütteln und Erwärmen scheidet sich bald das Nitrobenzoat in Form weißer Klümpchen aus. Die Reaktionstemperatur soll nicht über 50° steigen. Die im Kolben befindliche warme Flüssigkeit wird dekantiert,

[1] Ist w, das Wassergewicht eines Pyknometers bei 20°, einmal bekannt, so berechnet man den Wert $\frac{0{,}99707}{w} = C$. Es ergibt sich dann das auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum bezogene spezifische Gewicht durch die sehr einfache Formel

$$D_4^{20} = m \cdot C + 0{,}0012. \quad \text{(Brühl.)}$$

das feste Produkt mit ungefähr 50° warmem Wasser etliche Male gewaschen und schließlich auf porösen Ton gestrichen. Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ. Nach der ersten Krystallisation aus 96-volumprozentigem Äthylalkohol schmolz die Substanz bei 94°; eine zweite und dritte Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel erhöhte den Schmelzpunkt auf 98°. Wurde die Substanz dann aus Aceton unter Zugabe von warmem Wasser umkrystallisiert, so blieb der Schmelzpunkt bei 98°. Um seine Konstanz noch weiter zu kontrollieren, erfolgte eine fünfte Krystallisation aus Aceton + Wasser: bei 97° wurde das Nitrobenzoat weich und schmolz scharf bei 98°.

Die Verbindung ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform oder Eisessig; leicht auch in heißem Alkohol. Von siedendem Ligroin wird sie beträchtlich aufgenommen und krystallisiert daraus beim Erkalten in farblosen Prismenbüscheln. Überhaupt besitzt sie ein großes Krystallisationsvermögen. Auch aus Eisessig + Wasser, oder aus Aceton + Wasser, oder Chloroform + Ligroin kann sie gut krystallisiert erhalten werden.

Stickstoff und Chlorbestimmungen in der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2024 g Substanz gaben
9,5 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 714 mm Druck.

II. 0,1694 g Substanz lieferten
0,0850 g Chlorsilber.

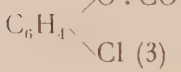
	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_8O_4NCl$:
	I.	II.	
N	5,17 %	—	5,05 %
Cl	—	12,42 %	12,79 %

Die Berechnung der Stickstoffbestimmungen geschah stets nach der Tabelle von Wolff und Baumann (Berlin, 1886, Springer).

Dieses Nitrobenzoat — leicht zu erhalten, schön krystallisiert und scharf schmelzend — eignet sich recht gut zur Charakterisierung des o-Chlorphenols.

m-Chlorphenylacetat

[Essigsäure-3-Chlorphenylester],



Das verwendete m-Chlorphenol stammte von der Firma C. A. F. Kahlbaum (Berlin). Der Schmelzpunkt des Produktes stimmte mit dem von Uhlemann[1] angegebenen (28°) überein.

Die Acetylierung geschah in der auf Seite 23 beschriebenen Weise, indem 5 g m-Chorphenol mit dem gleichen Gewicht frisch entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat gemischt und nach Zugabe von 15 bis 20 ccm Essigsäureanhydrid ungefähr zehn Minuten gekocht wurden. Nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser wurde das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1161 (1878).

zurückgebliebene ölige Produkt über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, sodann davon abfiltriert und durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt. Dabei wurden folgende Siedepunkte beobachtet:

117,5° bei 23 mm Quecksilberdruck,
116°,5 bei 21 mm Quecksilberdruck.

Das ölige Destillat erstarrte nicht in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz. In flüssige Luft getaucht, wurde es sofort fest und zwar in Form weißer Nadeln. Eine Kältemischung, bestehend aus festem Kohlendioxyd und Äther, erwies sich auch als genügend, um das m-Chlorphenylacetat zu verfestigen. Nach öfters wiederholten, übereinstimmenden Beobachtungen schmilzt der Körper zwischen — 1,5 und — 0,5°.

Eine Chlorbestimmung führte zu folgenden Daten:

0,2382 g Substanz lieferten
0,1996 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für C_8H_7OCl:
Cl 20,70 %	20,82 %

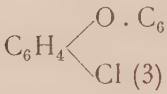
Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (S. 25) ergab für das m-Chlorphenylacetat

$$D_4^{20} = 1{,}2209 \ .$$

Die Verbindung ist leicht mischbar mit Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Äther und Ligroin.

m-Chlorphenylbenzoat

[Benzoësäure-3-Chlorphenylester],



2 g m-Chlorphenol (1 Molekül) wurden in circa 60 g 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung (3 ½ Moleküle) gelöst [1], das Gemisch mit 15 ccm Benzoylchlorid (etwa 9 Moleküle) versetzt und im Scheidetrichter durchgeschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorides verschwunden war. Durch Kühlung mit Wasser wurde die Reaktionswärme gemäßigt. Das Gemisch blieb bis zum Ende alkalisch. Das m-Chlorphenylbenzoat schied sich in körniger Form ab, wurde gewaschen, auf Ton gepreßt und aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So wurden glänzende Prismen erhalten, die scharf bei 71–72° schmolzen. Dieser Körper ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform und leicht in Alkohol. Aus Aceton + Wasser krystallisiert das m-Chlorphenylbenzoat in Form von großen, farblosen, rechtwinkeligen Prismen, aus Eisessig + Wasser als farblose, mikroskopische Nadeln.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

[1] Vgl. Lossen, Ann. d. Chemie **265**, 148 (1891), Anmerkung 4.

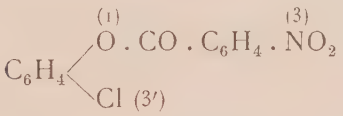
I. 0,1686 g Substanz lieferten
0,4156 g Kohlendioxyd und
0,0619 g Wasser.

II. 0,1308 g Substanz gaben
0,0803 g Chlorsilber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_9O_2Cl$:
	I.	II.	
C	67,25 %	—	67,09 %
H	4,07 %	—	3,87 %
Cl	—	15,11 %	15,27 %

m′-Chlorphenyl-m-Nitrobenzoat

[3-Nitrobenzoësäure-3′-Chlorphenylester],



1 g (1 Molekül) m-Chlorphenol wurde in einem mit Thermometer versehenen Rundkölbchen in 40 g einer 10-prozentigen Natronlauge gelöst, 2 g ($1^1/_3$ Moleküle) fein gepulvertes, frisches m-Nitrobenzoylchlorid zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade unter kräftigem Schütteln bis auf ungefähr 50° erwärmt. Bei etwa 35° schmilzt das m-Nitrobenzoylchlorid und bald darauf scheidet sich das m′-Chlorphenyl-m-Nitrobenzoat als weißes, körniges Rohprodukt aus. Die weitere Behandlung mit Wasser und das Trocknen geschah genau in der auf Seite 26–27 angedeuteten Weise.

Aus gewöhnlichem Äthylalkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz gekrümmte und verzweigte, farb-

lose Krystallnadeln; aus Aceton krystallisiert das m'-Chorphenyl-m-Nitrobenzoat auf Zusatz von warmem Wasser in farblosen, konzentrisch gruppierten Nadeln. Ihr Schmelzpunkt, 94-95°, war derselbe, gleichgültig aus welchem der oben genannten Lösungsmittel der Körper erhalten worden war. Letzterer ist in der Kälte leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform, weniger in kaltem Alkohol und Ligroin.

Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,3313 g Substanz lieferten 16 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 713 mm Druck.

II. 0,1756 g Substanz gaben 0,0898 g Chlorsilber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_8O_4NCl$:
	I.	II.	
N:	5,15 %	—	5,05 %
Cl:	—	12,65 %	12,79 %

m-Chlorphenetol

[m-Chlorphenyl-äthyläther],

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C_2H_5\ (1) \\ Cl\ (3) \end{cases}$$

Das m-Chlorphenetol wurde kürzlich von Gattermann[1] zum ersten Mal dargestellt. Aber eine Beschreibung und Analyse der Verbindung hat dieser

[1] Liebig's Annalen, **357,** 349 (1907).

Autor nicht gegeben, sodaß es zweckmäßig erschien, diesen Körper etwas näher zu charakterisieren.

In einem Bombenrohr wurden 5 g (1 Molekül), m-Chlorphenol, ca. 30 ccm absoluter Alkohol, 2,7 g gepulvertes Kaliumhydroxyd [1] und 5,9 g (1 ¼ Molekül) Äthyljodid im siedenden Wasserbade ungefähr drei Stunden lang erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde sodann durch Destillation von überschüssigem Alkohol befreit und hierauf mit Wasser durchgeschüttelt, um das gebildete Jodkalium und eventuell nicht in Reaktion getretenes Kaliumhydrat in Lösung zu bringen. Nun wurde der Chlorphenyläther in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das als Öl hinterbleibende m-Chlorphenetol fraktioniert. Bei 717 mm ging es zwischen 204 und 205° über. Der Siedepunkt wurde mittels eines abgekürzten, sogenannten Zincke'schen Thermometers bestimmt, sodaß der Quecksilberfaden ganz im Dampf war. Gattermann gibt den gleichen Siedepunkt des m-Chlorphenetols (ohne Erwähnung des Druckes). Das m-Chlorphenetol stellt ein wasserhelles Öl von angenehm ätherischem Geruche vor. Es ist mit Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Benzol leicht mischbar.

0,2084 g Substanz lieferten
0,1888 g Chlorsilber.

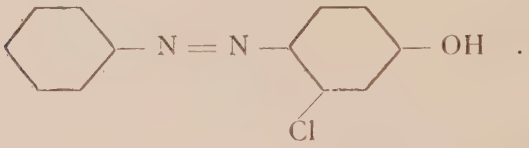
Gefunden :	Berechnet für C_8H_9OCl :
Cl 22,41 %	22,69 %

[1] Das käufliche feste Kaliumhydroxyd (in Stangen) enthält, was meist übersehen wird, eine erhebliche Menge Hydratwasser, gewöhnlich etwa 20 %, was oben bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte in der auf S. 25 angegebenen Weise. Es ergab sich

$$D_4^{20} = 1{,}1712 \ .$$

Hier seien Versuche erwähnt zur Darstellung des in der Serie der Monochlorphenolderivate fehlenden m-Chlorphenylazobenzols,



Das entsprechende Ortho- und das Paraderivat wurden von Farmer und Hantzsch [1], resp. Krause [2] aufgefunden. Zu diesem Zwecke wurden im wesentlichen die von den oben genannten Autoren ausgearbeiteten Vorschriften befolgt. Die Ausbeuten an krystallisiertem Produkte waren indessen wegen der bei der Reaktion sich bildenden großen Mengen Harz so minimal, daß eine Analyse und nähere Untersuchung des Produktes unterbleiben mußte. Der rötliche Azokörper krystallisierte aus heißer 25-prozentiger Essigsäure in glänzenden orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 114–115°.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 3098 (1899).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 126 (1899).

p-Chlorphenylacetat

[Essigsäure-4-Chlorphenylester],

$$C_6H_4\begin{cases}O\cdot COCH_3\ (1)\\ Cl\ (4)\end{cases}.$$

Das krystallisierte p-Chlorphenol (Kahlbaum), das zur Acetylierung verwendet wurde, war durch eine Schmelzpunktsbestimmung auf seine Reinheit geprüft worden.

10 g desselben wurden mit der gleichen Menge frisch entwässertem Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid etwa 15 Minuten über freier Flamme gekocht. Nachdem das Gemisch sich abgekühlt hatte, wurde Wasser zugegeben, um das überschüssige Anhydrid zu zersetzen. Das p-Chlorphenylacetat hinterblieb als Öl, wurde abgelassen, über geschmolzenem Chlorcalcium von Wasser befreit und dann zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Bei einem Druck von 12,5 mm Quecksilber ging das Destillat konstant bei 108° über. Das wasserhelle, ölige Destillat erstarrte in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu einer Masse von langen, nadelförmigen Krystallen. Um deren Schmelzpunkt zu bestimmen, wurde eine Probe in einem mit Eiswasser beschickten Graebe'schen Schmelzpunktsapparat hineingebracht und die Temperatur vorsichtig steigen gelassen: zwischen +7° und +8° wurden die Krystalle flüssig. Die Ausbeute an reinem Produkt war ungefähr 70 % der theoretisch möglichen.

Die Chlorbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,2468 g Substanz lieferten
0,2088 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:
Cl 20,66 %	20,79 %.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (S. 25) ergab

$$D_4^{20} = \mathbf{1,2248} \quad .$$

Das flüssige Produkt mischt sich mit Leichtigkeit mit Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton schon in der Kälte.

p-Chlorphenylbenzoat

[Benzoësäure-4-Chlorphenylester],

Das p-Chlorphenylbenzoat ist bereits bekannt. Es wurde nur hergestellt, weil die Angaben über seinen Schmelzpunkt schwanken.

Stenhouse[1], der diesen Körper zuerst auffand, erhielt ihn krystallisiert aus wasserfreiem Äther und mit dem Schmelzpunkt 87°. Nach Mosso[2] läge der Schmelzpunkt bei 93°. Autenrieth[3] und Authenrieth und Mühlinghaus[4] erhielten die Verbindung nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus p-Chlorphenol und fanden den Schmelzpunkt 86°.

[1] Ann. d. Chemie, **53,** 96 (1845).

[2] Jahresbericht über die Fortschritte d. Chemie, **1887,** 1301 (Vergl. Beilstein, II, 1145).

[3] Arch. d. Pharm. **233,** 26-42 (Vergl. Chem. Centralblatt, **1895,** 1, 835).

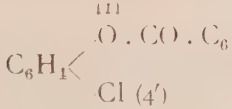
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 4100 (1906).

Zur Nachprüfung dieser Angaben wurde das p-Chlorphenylbenzoat aus einem reinen, krystallisierten von Kahlbaum bezogenen p-Chlorphenol nach dem Verfahren von Schotten-Baumann dargestellt. Die Reaktion wurde mittels einer 10-prozentigen Sodalösung vorgenommen. Petersen und Baehr [1] haben behauptet, daß p-Chlorphenol in kohlensauren Alkalien unlöslich sei. Das trifft *nicht* zu: p-Chorphenol löst sich sogar mit Leichtigkeit in Sodalösung obiger Konzentration.

Die Ausbeute an rohem p-Chlorphenylbenzoat war quantitativ. Eine Schmelzpunktskontrolle wurde nach jeder einzelnen Krystallisation aus Alkohol gemacht. Es ergab sich, daß der Schmelzpunkt konstant blieb. Das viermal umkrystallisierte Produkt erweichte bei 86° und schmolz scharf bei 87°. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze und schmolz wiederum unzersetzt bei 87° und in gleicher Weise wie eine frische, neben ihr erhitzte Probe. Demnach ist der von Stenhouse zuerst angegebene Schmelzpunkt der richtige.

p'-Chlorphenyl-m-Nitrobenzoat

[3-Nitrobenzoësäure-4'-Chlorphenylester],



2 g (1 Molekül) p-Chlorphenol wurden in 80 g einer 10-prozentigen Natronlauge gelöst und mit 4 g (1 1/3 Molekül) fein gepulvertem m-Nitrobenzoylchlorid versetzt.

[1] Ann. d. Chemie, **157**, 125 (1871).

Die Reaktion ging in einem mit Thermometer versehenen Rundkolben, der häufig geschüttelt wurde, auf dem warmen Wasserbade vor sich. Dabei ließ man die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 50° steigen, um eine eventuelle Verseifung des zu erwartenden Esters zu verhüten. Schon nach kurzer Zeit schied sich das rohe Produkt in quantitativer Ausbeute ab. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen und auf porösen Ton gepreßt. Aus Äthylalkohol krystallisierte das p'-Chlorphenyl-m-Nitrobenzoat als seidenglänzende, konzentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5°.

Die im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Krystalle ergaben folgende Analysenzahlen

I. 0,2004 g Substanz gaben
9,8 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 711 mm Druck.

II. 0,1762 g Substanz lieferten
0,0892 g Chlorsilber.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{13}H_8O_4NCl$:
N	5,15 %	—	5,05 %
Cl	—	12,44 %	12,79 %

Die gepulverte Substanz löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, leicht in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, dagegen leicht beim Erwärmen. Aus der heißen Lösung in Ligroin krystallisieren beim Erkalten schöne, farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln. Aus Eisessig + Wasser oder aus Aceton + Wasser erhält man farblose, mehr oder weniger ausgebildete Nadeln.

2. Derivate der Monobromphenole.

Das käufliche o-Bromphenol.

Ähnlich wie beim o-Chlorphenol gelangten auch drei verschiedene käufliche Proben von o-Bromphenol zur Untersuchung, und auch hier erwiesen sich alle drei Präparate als unrein.

Eine Probe I wurde, weil sie anfänglich als rein betrachtet wurde, durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoyliert. Das ölige Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert (Schmelzpunkt 58°) und analysiert.

I. 0,1776 g Substanz gaben
0,0466 g Bromsilber.

II. 0,1770 g Substanz lieferten
0,0436 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_9O_2Br$:
	I.	II.	
Br	11,16 %	10,44 %	28,88 %

Schon diese Zahlen deuten auf ein unreines Ausgangsmaterial. Nun wurde die Benzoylierung wiederholt und jetzt ein öliges und ein festes Produkt erhalten, welch letzteres abgesondert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es erwies sich als *bromfrei*, schmolz scharf bei 70° und war identisch mit dem oben (Seite 17) erwähnten Phenylbenzoat. Damit war bewiesen, daß das angewandte o-Bromphenol noch reichliche Mengen Phenol enthalten hatte. Das ist

nicht weiter verwunderlich nach den Erfahrungen von Meldola und Streatfield[1], sowie von Hewitt, Kenner und Silk[2] über die Bromierung von Phenol. Diese Autoren haben nämlich gefunden, daß bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Brom auf Phenol neben den Hauptprodukten (o- und namentlich p-Bromphenol) stets noch kleine Mengen 2,4-Dichlorphenole entstehen, während dementsprechend ein anderer Teil des Phenols *unbromiert* bleibt.

Nun wurde versucht, das o-Bromphenol I durch Fraktionierung unter vermindertem Druck zu reinigen. Die Destillation wurde zunächst bei 50 mm Quecksilberdruck ausgeführt: dabei ging etwa die Hälfte der angewandten 100 g o-Bromphenol als wasserhelles Öl bei 135° über. Die Destillation hörte dann plötzlich auf, um bei 155° (währenddem der Druck auf 35 mm gesunken war) wieder zu beginnen und bei dieser Temperatur *konstant* bis zu Ende zu gehen. Die beiden Fraktionen wurden getrennt aufgefangen. Die bei 155° (35 mm) siedende Fraktion wurde näher untersucht. Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,3278 g Substanz lieferten
0,4024 g Bromsilber.

II. 0,4436 g Substanz gaben
0,5439 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet für	
	I.	II.	C_6H_4OHBr:	$C_6H_3OHBr_2$:
Br	52,24 %	52,17 %	46,24 %	63,49 %

[1] Journal Chem. Society **73**, 683 (1898).
[2] Journal Chem. Society **85**, 1225 (1904).

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, war der gefundene Gehalt an Brom ein Mittelwert zwischen den theoretisch berechneten Mengen von Brom in Mono- und Di-bromphenolen. Der Bromgehalt eines Gemisches von 3 Molekülen Monobromphenol und einem Molekül Dibromphenol würde 51,88 % betragen und somit dem gefundenen nahe kommen. Das gilt auch für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Gemisches. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale vorgenommen.

0,2656 g Substanz lieferten
0,3632 g Kohlendioxyd und
0,0610 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $3\,C_6H_4OHBr + C_6H_3OHBr_2$:
C 37,28 %	37,34 %
H 2,55 %	2,46 %

Meldola und Streatfield[1] hatten die einzelnen Glieder eines ähnlichen Gemisches isoliert, indem sie das Ganze methylierten und die gebildeten Bromanisole durch fraktionierte Destillation einzeln faßten. Doch wurde das vorliegende Gemenge nicht auf diese Weise weiter untersucht.

Da die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck nicht zum Ziele geführt hatte, wurde ein anderes käufliches o-Bromphenol untersucht. Dieses Produkt II wurde bei gewöhnlichem Druck zweimal destilliert, wobei schon die Inkonstanz der Siedepunkte auffiel. Das zweite Destillat erstarrte bei Winterkälte zum größten Teil und erwies sich als reines, brom-

[1] Journal Chem. Society, **73**, 683 (1898).

freies Phenol — reines o-Bromphenol wäre unter diesen Umständen nicht erstarrt. (Siehe S. 43.)

Nun griff man zu einem dritten käuflichen Produkt, das, seinem Preise nach, hohen Ansprüchen an Reinheit hätte genügen sollen. Diese Probe III wurde zunächst ohne weitere Reinigung zwei Brombestimmungen unterworfen.

I. 0,2806 g Substanz gaben
0,2790 g Bromsilber.

II. 0,2423 g Substanz lieferten
0,2422 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet für C_6H_5OBr:
	I.	II.	
Br	42,27 %	42,52 %	46,23 %

Also lag auch hier keine reine Verbindung vor. In der Meinung, daß auch sie Phenol selbst enthalte, wurde eine Reinigung vermittelst mäßig konzentrierter Sodalösung versucht auf Grund der Seite 21 erwähnten Erwägung.

Eine Lösung von 50 g o-Bromphenol III in reichlich überschüssiger 10-prozentiger Sodalösung wurde zur Entfernung des freien Phenols mit Äther ausgeschüttelt. Die abgelassene Bromphenolatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sich das o-Bromphenol als Öl abschied. Dieses wurde über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann sorgfältig unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat ging wasserhell und konstant bei 194° über. Der Siedepunkt von reinem o-Bromphenol soll nach Hübner und Brenken[1] bei 194–195° liegen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 171 (1873).

Bei der Brombestimmung (nach Carius) wurde ein Pröbchen des Destillats während 6 Stunden auf 290° erhitzt.

0,1710 g Substanz gaben
0,1810 g Bromsilber.

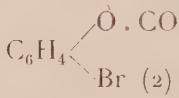
Gefunden :	Berechnet für C_6H_5OBr :
Br 45,04 %	46,23 %

Wie man sieht, war in der Tat der Bromgehalt erheblich gestiegen. Die Reinigung nach der gleichen Methode zu wiederholen war leider nicht angängig, weil auch hier — wie beim o-Chlorphenol — die Verluste groß waren. Es wurden aus den angewandten 50 g des käuflichen Produktes nur 10 g dieses leidlich reinen Destillats erhalten.

Das so erhaltene o-Bromphenol versuchte man durch Abkühlung zum Erstarren zu bringen, was bisher noch nie gelungen war. 8 g desselben wurden in ein Reagensröhrchen gebracht, das zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit mit einem Stopfen verschlossen war ; letzterer trug ein (kontrolliertes) Toluolthermometer. Das Ganze wurde in ein mit flüssiger Luft gefülltes Weinhold'sches Gefäß getaucht. Bei ungefähr −36° wurde das o-Bromphenol steif und zwischen —60 und —65° ganz fest. Die feste Masse war *amorph* und von Spalten durchzogen. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde beim Wiedererwärmen nicht beobachtet, da die Konsistenz langsam und regelmäßig die feste, halbfeste und flüssige Stufe durchlief.

o-Bromphenylacetat

[Essigsäure-2-Bromphenylester],



Das als Ausgangsmaterial dienende o-Bromphenol war das mit Natriumcarbonat gereinigte Produkt III. Die Acetylierung geschah nach der üblichen Methode, indem 7 g des Bromphenols mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid zehn Minuten lang gekocht wurden. Nachdem sich das Reaktionsgemisch abgekühlt hatte, wurde es mit kaltem Wasser versetzt. Nach Verlauf von einigen Stunden blieb das rohe o-Bromphenylacetat als Öl zurück. Abgesondert und scharf über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, wurde das Produkt durch Fraktionierung unter vermindertem Druck (Seite 23–24) gereinigt. Bei 35 mm Quecksilberdruck lag der Siedepunkt konstant bei 149–150°. Das Destillat stellte ein wasserhelles, ätherisch riechendes Öl vor. Die Ausbeute betrug 87 % der theoretisch möglichen.

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2353 g Substanz lieferten
0,2048 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2Br$:
Br 37,02 %	37,21 %

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab den Wert

$$D_4^{20} = 1{,}4924 \quad .$$

Das o-Bromphenylacetat mischt sich mit großer Leichtigkeit mit Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin und Chloroform.

m-Bromphenol,

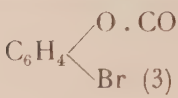
$$C_6H_4 \begin{matrix} OH\ (1) \\ Br\ (3) \end{matrix} .$$

Als Ausgangsmaterial wurde ein m-Bromphenol benutzt, welches aus m-Bromanilin nach den Angaben von Diels und Bunzl[1] dargestellt worden war. Letzteres wurde vor dem Gebrauch durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt: dabei lag unter 27 mm Quecksilberdruck der Siedepunkt konstant bei 142°. Die Diazotierung des m-Bromanilins geschah mittels Amylnitrit; das Diazosalz selbst wurde in Form des Sulfates abgeschieden, abfiltriert, getrocknet, in Wasser gelöst und umgekocht. Das gebildete m-Bromphenol wurde nun nach Vorschrift mit überhitztem Wasserdampf (160°) übergetrieben, dann durch Fraktionierung unter vermindertem Druck gereinigt und durch eine Schmelzpunktsbestimmung auf seine Reinheit geprüft. Die Ausbeute entsprach gleichfalls den Angaben der genannten Autoren, d. h. sie betrug leider nur 22 % der theoretisch berechneten Menge.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 1495 (1905).

m-Bromphenylacetat

[Essigsäure-3-Bromphenylester],



Das noch nie isolierte Acetylprodukt des m-Bromphenols wurde gewonnen, indem man 4 g m-Bromphenol mit 5 g entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid einige Minuten kochte. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit kaltem Wasser blieb das rohe Acetat als schweres Öl zurück. Es wurde nach vorhergehendem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium durch Fraktionierung unter vermindertem Druck gereinigt. Dabei beobachtete man einen konstanten Siedepunkt von 149° bei 40 mm Quecksilberdruck. Das reine, wasserhelle m-Bromphenylacetat besitzt einen ätherischen Geruch. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ungefähr 70 % der theoretisch möglichen Menge.

Brombestimmung:

0,2343 g Substanz lieferten
0,2046 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2Br$:
Br 37,15 %	37,2 %.

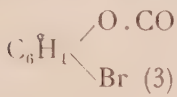
Die Verbindundg ist leicht mischbar mit Alkohol, Ligroin, Äther, Eisessig und Aceton, dagegen nicht mit Benzol, selbst nicht in der Hitze.

Für das m-Bromphenylacetat ergab sich als spezifisches Gewicht (Seite 25)

$$D_4^{20} = 1{,}5478 \quad .$$

m-Bromphenylbenzoat

[Benzoësäure-3-Bromphenylester],



Dieser Körper wurde mittels Benzoylchlorid und 50 g 10-prozentiger Natronlauge dargestellt. Dazu wurden 1,5 g m-Bromphenol und ca. 5 ccm Benzoylchlorid verwandt. Das Rohprodukt schied sich als weißes Pulver aus dem Reaktionsgemisch ab und zwar zu 75 % der theoretisch möglichen Menge. Auf Ton getrocknet und aus Äthylalkohol krystallisiert, wurde das m-Bromphenylbenzoat als farblose, mikroskopische Prismen erhalten, die scharf bei 86° schmolzen. Sie sind sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Aceton, Ligroin und Benzol, leicht auch in Alkohol. Zusatz von Wasser zu den Lösungen von Eisessig und Aceton scheidet rhombenförmige, mikroskopische Täfelchen ab.

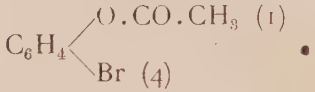
Die im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0,2131 g Substanz lieferten
0,1446 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_9O_2Br$:
Br 28,90 %	28,88 %

p-Bromphenylacetat

[Essigsäure-4-Bromphenylester],



Dieser Körper wurde aus einem von C. A. F. Kahlbaum bezogenen reinen p-Bromphenol gewonnen.

7 g des letzteren wurden mit ebensoviel wasserfreiem Natriumacetat und 21 g Essigsäureanhydrid etwa 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser einige Stunden in der Kälte digeriert, das zurückbleibende Öl sorgfältig über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch Fraktionierung unter vermindertem Druck gereinigt. Dabei blieb die Siedetemperatur konstant bei 128° unter 35 mm Quecksilberdruck. Die Ausbeute an p-Bromphenylacetat betrug etwa 70 % der Theorie. Es ist bei hoher Sommertemperatur ein wasserhelles, ziemlich unangenehm riechendes Öl. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrte es zu einer krystallinischen Masse, bestehend aus weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei + 21°,5 lag. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Ligroin, Benzol und Äther schon bei Zimmertemperatur.

Die Brombestimmung läßt annehmen, daß das gesuchte p-Bromphenylacetat vorlag.

0,2635 g Substanz gaben
0,2304 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2Br$:
Br 37,20 %	37,21 %

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes hätte die geschmolzene Verbindung bei einer Temperatur verwendet werden müssen, die oberhalb derjenigen läge, auf die alle anderen in dieser Arbeit ermittelten spezifischen Gewichte sich beziehen. Ein Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dichten wäre natürlich unzulässig. Deshalb wurde in diesem Fall auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes verzichtet.

p-Bromphenylbenzoat

[Benzoësäure-4-Bromphenylester],

$$C_6H_4\begin{cases} O.CO.C_6H_5 \ (1) \\ Br \ (4) \end{cases}.$$

Für diese schon seit langem bekannte und auf verschiedenen Wegen dargestellte Verbindung sind ziemlich stark von einander abweichende Schmelzpunktsangaben gemacht worden, die zwischen 101° und 109° liegen. Es schien daher erwünscht, eine sorgfältige Kontrolle des Schmelzpunktes vorzunehmen.

Der Benzoësäure-p-Bromphenylester ist zum ersten Mal von List und Limpricht[1] dargestellt worden, jedoch verunreinigt mit höher bromierten Produkten. Erst 1895 erhielt ihn Kauschke[2] in einheitlichem Zustande, indem er Phenylbenzoat in eine Lösung von Brom in Eisessig eintrug. Er gibt den Schmelzpunkt 102° an und spricht sich über die Stellung des Bromatoms nicht aus. Peratoner und Vitale[3] beob-

[1] Ann. d. Chemie, **90**, 197 (1854).
[2] Journ. f. pr. Chemie, N. F. **51**, 213 (1895).
[3] Gazzetta chimica Italiana, **28**, [1], 216 (1898).

achteten den Schmelzpunkt 102–103°; sie bezeichnen den Körper als p-Bromderivat und dürften die Arbeit von Kauschke nicht gekannt haben, da sie ihn nicht zitieren.

Etwas später stellten Scholl und Nörr [1] den bromierten Ester noch einmal dar in der ausgesprochenen Meinung, daß er noch unbekannt sei. Sie fanden den Schmelzpunkt 108–109°. In den gleichen Irrtum sind vermutlich Hewitt, Kenner und Silk [2] verfallen, die das p-Bromphenylbenzoat kürzlich wieder beschrieben haben und dafür den Schmelzpunkt 101–102° angeben. Auch Authenrieth und Mühlinghaus [3] haben anscheinend übersehen, daß der Ester, den auch sie wieder durch Benzoylieren von reinem p-Bromphenol herstellten (Schmelzpunkt 102°), bereits längst bekannt war. Wenigstens erwähnen sie die früheren Autoren nicht.

Das im Laufe der vorliegenden Arbeit dargestellte p-Bromphenylbenzoat wurde aus einem auf seine Reinheit durch Schmelzpunktskontrolle geprüften p-Bromphenol erhalten. Dasselbe wurde in einer 10-prozentigen Kalilauge nach dem sogenannten Verfahren von Schotten-Baumann benzoyliert. Das auf porösem Ton getrocknete, weiße Rohprodukt wurde dreimal aus heißem Alkohol (von 92 Gewichtsprozent) umkrystallisiert und nach jeder Krystallisation auf seinen Schmelzpunkt geprüft: derselbe blieb konstant. Als Resultat der gemachten Beobachtungen ergibt sich, daß die unter dem Mikroskop als rhombenförmig erscheinenden farblosen Täfelchen bei **104°** schmelzen. Auch nachdem

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 1057, (1900).
[2] Journal Chem. Society **85,** 1227, (1904).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 4100, (1906).

die geschmolzene Masse erstarrt war, schmolz sie wieder scharf und unverändert bei 104° [1].

Was die *Löslichkeit* dieses Benzoats anbelangt, wäre zu bemerken, daß die von Hewitt, Kenner und Silk [2] angegebene *geringe* („sparing") Löslichkeit des p-Bromphenylbenzoats in kaltem Benzol nach meinen Versuchen durchaus *nicht* zutrifft. Danach wäre nicht zu erwarten, daß dieselbe „would probably furnish a ready method of isolating p-bromphenol from a mixture containing the orthoisomeride and unattacked phenol."

Die Verbindung ist in Benzol von Zimmertemperatur *leicht* löslich und krystallisiert aus dieser Lösung nach Zusatz von Ligroin in farblosen, konzentrisch gruppierten Prismen.

3. Derivate des p-Jodphenols.

p-Jodphenol.

Die Literatur des p-Jodphenols enthält ziemlich weit auseinandergehende Angaben über dessen Schmelzpunkt. Schützenberger und Sengenwald [3], Griese [4]

[1] Dieser Schmelzpunkt ist, wie alle anderen in der vorliegenden Arbeit, unkorrigiert angegeben. Die Bestimmung erfolgte stets in dem einfachen Apparat, der abgebildet ist z. B. im «Lehrbuch der organischen Chemie» von V. Meyer u. Jacobson. 1. Auflage, I. S. 115, Fig. 52. oder bei Levy und Bistrzycki: «Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate». IV. Auflage (1902), S. 5, Fig. 1.

[2] Journal Chemical Society, **85,** 1227 (1904).

[3] Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie, **1862,** 413 (Zitiert nach Beilstein, 3. Auflage, II, 676).

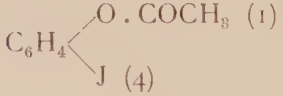
[4] Zeitschrift f. Chemie, **1865,** 47; Vgl. Ann. d. Chemie, **241,** 76 (1887).

und Körner[1] erwähnen ihn überhaupt nicht. Die erste Angabe finden wir bei Lobanoff[2], welcher dem p-Jodphenol den Schmelzpunkt 89° zuschreibt. Dann folgen Nölting und Wrzesinski[3] mit dem von ihnen beobachteten Schmelzpunkt 114°, während später Neumann[4] 92° angibt. Neuere Untersuchungen von Nölting und Stricker[5] haben ergeben, daß das p-Jodphenol bei 93°–94° schmilzt.

Es sei erwähnt, daß das für diese Arbeit verwendete p-Jodphenol (von E. Merck) nach einmaliger Krystallisation aus Wasser den von Nölting und Stricker angegebenen Schmelzpunkt (93–94°) aufwies.

p-Jodphenylacetat

[Essigsäure-4-Jodphenylester],



2 g p-Jodphenol wurden in der üblichen (Seite 23) angegebenen) Weise acetyliert. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Digerieren des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser zersetzt worden war, schied sich das p-Jodphenylacetat als weißes, krystallinisches Produkt aus. Dieses wurde abfiltriert und auf porösem Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 92 % der theoretischen Menge. Das Rohprodukt wurde

[1] Annalen d. Chemie, **137,** 213 (1866).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **6,** 1251 (1873).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **8,** 820 (1875).
[4] Annalen d. Chemie, **241,** 76 (1887).
[5] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 3021 (1887).

in kaltem Methylalkohol gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben, bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt und die Lösung sich selbst überlassen. Das p-Jodphenylacetat krystallisiert in Form von farblosen Täfelchen, welche bei 32–32°,5 schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht, und schon in der Kälte, in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform.

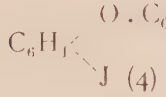
Die im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Substanz führte zu folgenden Analysenzahlen:

0,1906 g Substanz gaben
0,1701 g Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7O_2J$:
J 48,23 %	48,47 %

p-Jodphenylbenzoat

[Benzoësäure-4-Jodphenylester],



wurde mittels Benzoylchlorid aus dem in 10-prozentiger Natronlauge gelösten p-Jodphenol gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ. Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert es in farblosen, unregelmäßig ausgebildeten, sechsseitigen Täfelchen. Bei Anwendung von Aceton + Wasser als Lösungsmittel schied sich das p-Jodphenylbenzoat als farblose, rhombenförmige Täfelchen aus vom Schmelzpunkt 118°,5–119°,5. Nachdem die Substanz im Vakuum über Chlor-

calcium getrocknet worden war, wurde ihr Jodgehalt bestimmt.

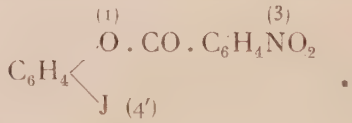
0,1674 g Substanz gaben
0,1209 g Jodsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{13}H_9O_2J$:
J 39,02 %	39,17 %

Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht auch in Eisessig. In kaltem Ligroin ist er fast unlöslich, jedoch ziemlich leicht in der Hitze; beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich farblose, verzweigte Nadeln aus. In heißem Alkohol ist die Substanz viel leichter löslich als in der Kälte.

p′-Jodphenyl-m-Nitrobenzoat

[3-Nitrobenzoësäure-4′-Jodphenylester],



Dieser Körper wurde in ganz analoger Weise gewonnen wie auf Seite 26 angegeben, und zwar wurden 2 g p-Jodphenol in 60 g 10-prozentiger Natronlauge mit einem Überschuß von gepulvertem m-Nitrobenzoylchlorid (3,4 g = 2 Moleküle) in Reaktion gebracht. Man ließ die Reaktionswärme nicht über 50° steigen. Die Ausbeute betrug 65 % der theoretisch möglichen. Das m-Nitrobenzoat krystallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden, farblosen, langen Nadeln, deren Aus-

sehen an Glaswolle erinnert. Bei 120–121° schmelzen dieselben.

Der Ester ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Aus Aceton + Wasser scheiden sich farblose Nädelchen aus. Auch löst er sich leicht in Äther, Benzol und Eisessig. Hingegen ist er in Ligroin nur in der Hitze löslich; beim Erkalten dieser Lösung erhält man haarförmige, gekrümmte, zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

Analysen der im Vakuum getrockneten Verbindung:

I. 0,2067 g Substanz lieferten
7,8 ccm feuchten Stickstoff bei
23° und 709 mm.

II. 0,1797 g Substanz gaben
0,1136 g Jodsilber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_8O_4NJ$:
	I.	II.	
N	3,96 %	—	3,79 %
J	—	34,18 %	34,42 %

p-Jodphenyl-benzolsulfonat]

[Benzolsulfosäure-4-Jodphenylester],

$$C_6H_4\begin{cases} O \cdot SO_2C_6H_5 \ (1) \\ J \ (4) \end{cases}$$

5 g (1 Molekül) p-Jodphenol wurden in 75 ccm einer 10-prozentigen Natronlauge (3 ¾ Moleküle) gelöst und auf etwa 50° erwärmt. Dann wurde ein Überschuß (16 g = 4 Moleküle) Benzolsulfochlorid (Kahlbaum) zugegeben. Das Gemisch wurde dabei milchartig trübe; aber in dem Maße, wie die Reaktion vor

sich ging, wurde es wieder klar. Bald sammelte sich der Jodphenylester am Boden des Kolbens, welchen man abkühlte, sobald der Geruch des Benzolsulfochlorids verschwunden war. Es ist — wie immer — darauf zu achten, daß das Reaktionsgemisch bis zum Schluß alkalisch bleibt. Die Ausbeute war quantitativ. Das trockene Rohprodukt wurde beim Krystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser als farblose, längliche, schmale Täfelchen erhalten. Aus heißem Ligroin krystallisiert der Körper besonders schön in bisweilen 3 cm langen, weißen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 52–53° nach vorhergehendem Erweichen. Sie sind sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, jedoch schwer in kaltem Ligroin.

Eine gleichzeitige Jod- und Schwefelbestimmung in einer im Vakuum getrockneten Probe gab folgende Zahlen:

0,2156 g Substanz lieferten
0,1399 g Jodsilber und
0,1433 g Bariumsulfat.

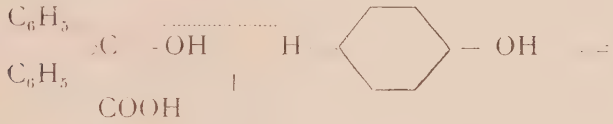
Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_9O_3JS$:
J 35,26 %	35,28 %
S 9,15 %	8,88 %

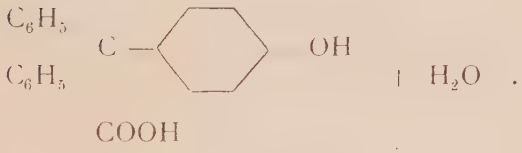
ZWEITER ABSCHNITT.

Kondensation von Benzilsäure mit o- und m-Chorphenol sowie mit m-Bromphenol.

Einleitung.

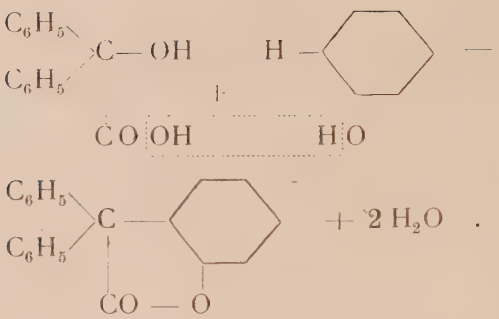
Bei der Kondensation von Benzilsäure mit Phenol unter Vermittelung von Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung entsteht nach Bistrzycki und Nowakowski [1] p-Oxytriphenylessigsäure:





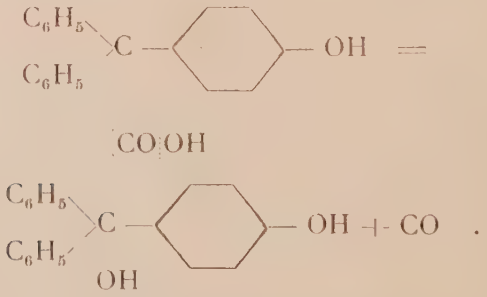
Ganz vor kurzem hat Hans von Liebig [2] gefunden, daß die gleichen Komponenten, *ohne* Kondensations- und Lösungsmittel für sich erhitzt, neben der obigen p-Oxysäure auch geringe Mengen des entsprechenden o-Oxysäurelactons liefern:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3063 (1901).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1646 (1908).



Die Reaktion ist von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern auf eine größere Anzahl von Phenolen übertragen worden, endlich auch auf das o-Chlorphenol. (Bistrzycki und v. Siemiradzki [1].) Das ausführliche Studium der Reaktion bezüglich verschiedener Phenole war nicht so sehr an und für sich erwünscht, als vielmehr wegen der weitern Derivate der primär gebildeten Oxytriphenylessigsäure.

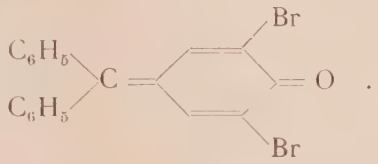
Wird nämlich die p-Oxytriphenylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so spaltet sie ungemein leicht, schon bei Zimmertemperatur, Kohlenoxyd ab, während die hinterbleibende schwefelsaure Lösung, in Wasser eingetragen, p-Oxytriphenylcarbinol [2] ergibt:



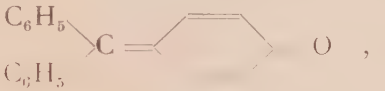
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 60, 65. (1906).

[2] Bistrzycki und Herbst, ebenda, **34,** 3074 (1901).

Die m$_2$-Dibrom-p-Oxytriphenylessigsäure liefert dagegen, in gleicher Weise behandelt, neben Kohlenoxyd, nicht Dibrom-oxytriphenylcarbinol, sondern dessen *chinoides Anhydrid* [1]:



Dieses verschiedene Verhalten läßt sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß die Schwefelsäurelösung in beiden Fällen ein Chinoid enthält. Das nicht bromierte Chinoid — das Diphenylchinomethan —

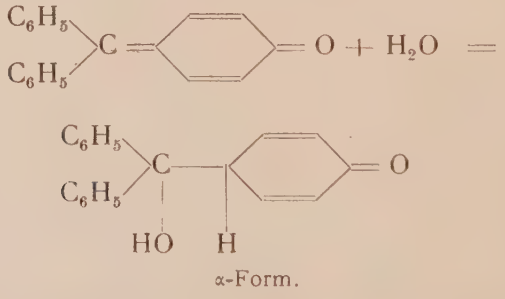


addiert aber beim Eingießen in Wasser sofort die äquimolekulare Menge desselben, während im Dibromchinoid die beiden Bromatome in Ortho-Stellung zum Chinonsauerstoff eine solche Addition verhindern oder wenigstens erschweren. Schon aus diesem Grunde war es von einem gewissen Interesse, festzustellen, ob Carbinole oder Chinoide erhalten werden würden, wenn man die schwefelsaure Lösung von monohalogenierten Oxytriphenylessigsäuren in Wasser gösse.

Wichtiger war eine andere Feststellung: Es hat sich gezeigt, daß das p-Oxytriphenylcarbinol und manche Substitutionsprodukte desselben in zwei isomeren For-

[1] Auwers u. Schröter: Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3237 (1903).

men auftreten [1]. Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus 50-prozentiger Essigsäure um, so bekommt man gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 138–139° — die sogenannte *α-Form*. Löst man dagegen dieselbe in warmer n-Kalilauge und fällt die Substanz durch Einleitung von Kohlendioxyd wieder aus, so gelangt man zu einer Verbindung — der sogenannten *β-Form* — die, aus Chloroform umkrystallisiert, absolut farblos ist [2] und bei 165° schmilzt. Bistrzycki ist der Meinung, daß die farblose β-Form das eigentliche p-Oxytriphenylcarbinol vorstellt, während er die α-Form als ein chinoides Isomeres betrachtet, das durch Addition von Wasser aus dem in der schwefelsauren Lösung befindlichen Diphenylchinomethan entsteht, wie es die folgende Gleichung veranschaulicht:

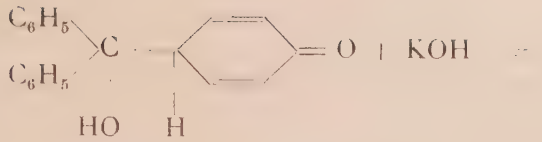


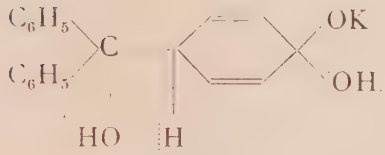
α-Form.

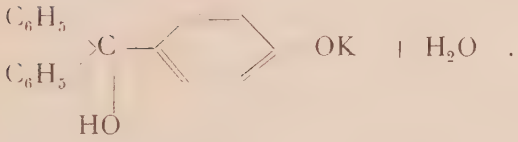
Den Übergang der α-Form in das Kaliumsalz der β-Form versteht man leicht im Sinne des folgenden Schemas:

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3566 ff. (1903); Vgl. Auwers und Schröter, ebenda, S. 3249 ff. — Ferner Tarczyński: Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1904, S. 36.

[2] Gefl. Privatmitteilung des Hrn. Prof. Bistrzycki.



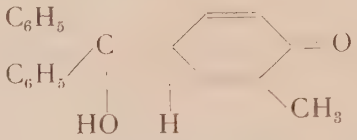




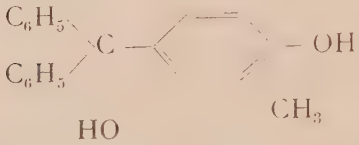
Analoge α- und β-Formen wurden, wie erwähnt, auch bei einzelnen anderen substituierten Oxytriphenylcarbinolen angetroffen, jedoch nicht bei allen. Außer den Unterschieden in der Farbe und dem Schmelzpunkt zeigen sich bei ihnen, wenn auch nicht immer gleich scharf ausgeprägt, Unterschiede in der Beständigkeit beim Erhitzen und in der Löslichkeit in n-Kalilauge; so beim Diphenyl-o-Kresylcarbinol[1], dessen α-Form schon bei 55–60° langsam Wasser abspaltet, um in das entsprechende Chinoid überzugehen, und in n-Kalilauge nicht augenblicklich, sondern nur allmählich (rasch erst beim Erwärmen) löslich ist, während die β-Form selbst bei tagelangem Erhitzen auf 100° kein

[1] Bistrzycki und Zurbriggen: Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3559 (1903). — Bistrzycki und Herbst: Ebenda, 3566 (1903).

Wasser abspaltet und sich in n-Kalilauge fast momentan löst:



Gelbe α-Form. Schmelzpunkt 107-108°.



Farblose β-Form. Schmelzpunkt 148°.

Um das Beobachtungsmaterial bezüglich dieses interessanten Punktes zu vermehren, namentlich um eventuell zu ermitteln, in welchen Fällen solche Isomere auftreten und in welchen nicht, schien es angezeigt, die Halogen-Oxytriphenylcarbinole mit verschiedenen Stellungen der Halogenatome näher zu untersuchen. Das war der zweite Grund, der zum näheren Studium der Kondensationen zwischen Halogenphenolen und Benzilsäure Veranlassung gab.

Dasselbe ist bereits im hiesigen Laboratorium von J. Boisseau auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Bistrzycki begonnen worden. Äußere Umstände verhinderten Hrn. Boisseau an der definitiven Formulierung seiner Resultate und der Weiterführung dieser Arbeit. Infolgedessen übernahm ich die Aufgabe, die Versuche Boisseaus zu wiederholen und zu erweitern und zwar namentlich bezüglich der Kondensation mit m-Chlor- und m-Bromphenol. Mit o-Chlorphenol wurden nur wenige Versuche ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Die Ausgangsmaterialien

zu den nachstehenden Untersuchungen stammten aus verschiedenen Quellen:

1. Die Benzilsäure und das m-Chlorphenol waren von der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen worden.

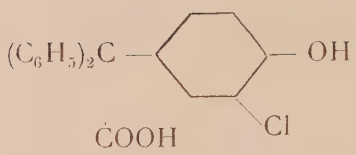
2. Das angewandte o-Chlorphenol ist mit dem auf Seite 20 bezeichneten zweimal destillierten o-Chlorphenol II identisch. Es stammte von der Firma Schuchardt, Görlitz.

3. Das m-Bromphenol wurde in der auf Seite 45 angegebenen Weise selbst dargestellt.

I. Benzilsäure und o-Chlorphenol.

Bei der Kondensation von Benzilsäure mit o-Chlorphenol (Probe I, Seite 16), erhielten Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] in mangelhafter Ausbeute 4-Oxy-3-Chlortriphenylessigsäure,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 65 (1906).



vom Schmelzpunkt 189° und daneben ein *neutrales, chlorfreies* Produkt (Schmelzpunkt 229°), dessen Konstitution bisher noch nicht aufgeklärt ist.

Nachdem sich nun ergeben hatte, daß das früher angewandte o-Chlorphenol I erhebliche Mengen von Phenol selbst enthalten hatte, war es notwendig, die Kondensation zu wiederholen mit einer reineren Probe von o-Chlorphenol. Als solches wurde jetzt das Produkt II (Seite 20) benutzt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Mischung von 8 g Benzilsäure (1 Molekül), 50 ccm trockenem Benzol, 4,8 g o-Chlorphenol II (1 Molekül) in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Wasserbade zum Kochen gebracht, mit 10,7 g (1 ¼ Molekülen) wasserfreiem Zinntetrachlorid in kleinen Portionen versetzt und 20 Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde es im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Beim darauffolgenden Schütteln der Benzollösung mit reinem Wasser schied sich ein gelblich-weißer, krystallinischer Körper aus, der teilweise zu Boden sank, jedoch größtenteils in der Benzolschicht suspendiert blieb. Da ein Vorversuch ergeben hatte, daß das Produkt trotz seiner Säurenatur mit Sodalösung nicht gut ausgeschüttelt werden konnte, wurde der ganze Inhalt des Scheidetrichters (Wasser und Benzol) nach 4-stündigem Stehen filtriert und die feste Substanz auf porösem Ton getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt war 8,5 g, d. i. 70 % der theo-

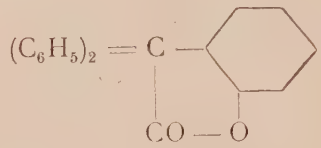
retisch möglichen Menge. Die Substanz krystallisierte aus Benzol + Ligroin in Form von farblosen, langgestreckten, rhombenförmigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 189° und erwies sich als identisch mit der von Bistrzycki und v. Siemiradzki isolierten p-Oxy-m-Chlortriphenylessigsäure.

Die hinterbliebene Benzollösung wurde mit einer verdünnten, 50° warmen Sodalösung geschüttelt, die letztere abgelassen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert: die sich ausscheidende Säuremenge war verschwindend klein. Auch nach dem Verdunsten der Benzollösung blieb *keine* merkliche Menge Substanz zurück.

Als Resultat dieser mit dem o-Chlorphenol II ausgeführten Kondensation ergibt sich, daß die p-Oxy-m-Chlortriphenylessigsäure in besserer Ausbeute erhalten wird, und daß der chlorfreie, neutrale bei 229° schmelzende Körper überhaupt *nicht* auftritt, wenn ein phenolfreies Chlorphenol verwendet wird. Offenbar entstammt die Verbindung vom Schmelzpunkt 229° einer Reaktion des Phenols selbst. Um diesen Schluß noch sicherer zu gestalten, wurde die Kondensation mit denselben Komponenten wiederholt, jedoch *reines Phenol hinzugefügt:*

4,56 g Benzilsäure (2 Moleküle), 1,28 g o-Chlorphenol II (1 Molekül) und 0,94 g krystallisiertes Phenol (1 Molekül) wurden mittels 6,2 g Zinntetrachlorid (1 $^1/_4$ Moleküle) unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, kondensiert. Die Ausbeute an roher 4-Oxy-3-Chlortriphenylessigsäure betrug dieses Mal 2,2 g, was nur ca. 33 % der Theorie entspricht. Daneben entstand jetzt tatsächlich das *chlorfreie, neutrale,* bei 229° schmelzende Produkt, das beim Verdunsten der Benzolschicht erhalten wurde und zwar in einer Ausbeute von 1 Gramm.

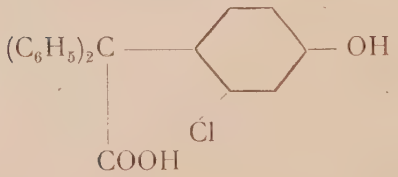
Weitere Untersuchungen über die Natur dieses Nebenprodukts wurden von mir nicht ausgeführt, da solche von anderer Seite in Angriff genommen worden sind. Nur sei erwähnt, daß die Verbindung *nicht* das erwartete o-Oxytriphenylessigsäurelacton [1]



vorstellt, da dieses bei 120° schmilzt.

II. Benzilsäure und m-Chlorphenol.

4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure,



Eine unter Rückfluß siedende Lösung von 15 g Benzilsäure (1 Molekül) und 8,5 g m-Chlorphenol (1 Molekül) in 110 ccm trockenem Benzol wurde mit 21,5 g wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 $^1/_4$ Moleküle) in kleinen Anteilen versetzt und 20 Minuten im Kochen gehalten. Die augenblicklich einsetzende Reaktion war sehr heftig, und bald färbte sich die anfangs farblose Lösung schwach gelb, dann orange und schließlich tief rot. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in einen

[1] Hans v. Liebig: Journ. f. pr. Chem. N. F. **76,** 368 und 275 (1907), sowie Liebigs Annalen der Chem. **360,** 207 (1908).

Scheidetrichter gegossen. Will man bei der Weiterverarbeitung das Auftreten lästiger Emulsionen vermeiden, so verfahre man folgendermaßen: Zuerst lasse man 200 ccm verdünnte Salzsäure (Sp. Gew. 1,04) in zwei Portionen an der Wandung des Scheidetrichters langsam hinzufließen, ohne den Inhalt umzuschütteln. Die sich bildende wässerige, trübe untere Schicht, welche den größten Teil des Zinntetrachlorids enthält, wird nach wenigen Minuten abgelassen. Nun wird die Benzolschicht mit weiteren Mengen verdünnter Salzsäure erst vorsichtig und später kräftig durchgeschüttelt (etwa dreimal) indem die Waschflüssigkeit jedesmal abgelassen wird.

Versuche, die 4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure nunmehr mittels verdünnter Sodalösung zu extrahieren, ergaben einen voluminösen, weißgelblichen Niederschlag des schwer löslichen Natriumsalzes, welches sich in der Benzolschicht ansammelte und schwierig zu filtrieren war. Es erwies sich als zweckmäßiger, die Benzolschicht mit einer etwa 5-prozentigen Ammoniaklösung tüchtig durchzuschütteln. Die sich klar absetzende ammoniakalische Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert: die gesuchte Säure fiel als schneeweißes, krystallinisches Pulver aus in einer Ausbeute von etwa 15 g, d. i. 70 % der theoretisch möglichen Menge. Aus kochender 50-prozentiger Essigsäure krystallisiert die 4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure als farblose Prismen, die bei 221° schmelzen. Bei 100° werden die glänzenden Krystalle *matt* und nehmen vor der Bildung des Meniskus eine tiefrote Farbe an. Bei weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt (235° und 260°) beobachtete man zwei scharf getrennte, reichliche Gasentwicklungen (CO_2 und HCl ? — Vergl. Seite 92).

Die vorliegende Säure verhält sich gegen konzen-

trierte Schwefelsäure ähnlich wie alle Triphenylessigsäuren, d. h. sie löst sich darin unter fast quantitativer Kohlenoxydentwicklung (Seite 76).

Die Säure ist bereits von Boisseau in ganz ähnlicher Weise und mit den gleichen Eigenschaften erhalten worden. Jedoch kam er bei zwei Analysen zu ganz von einander abweichenden Zahlen, wofür er eine Erklärung nicht fand. Daher wurde nun die Substanz 24 Stunden im Vakuumexsikkator über Natronkalk getrocknet und verbrannt.

I. 0,1670 g Substanz gaben (mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale)
0,3934 g Kohlendioxyd und
0,0752 g Wasser.

II. 0,1494 g Substanz lieferten (wie oben)
0,3544 g Kohlendioxyd und
0,0718 g Wasser.

III. 0,1756 g Substanz gaben (im Platinschiffchen und mit Silberspirale)
0,4128 g Kohlendioxyd und
0,0818 g Wasser.

IV. 0,1568 g Substanz lieferten (nach Carius)
0,0584 g Chlorsilber.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C:	64,24 %	64,68 %	64,11 %	—
H:	5,01 %	5,34 %	5,18 %	—
Cl:	—	—	—	9,21 %

Berechnet	
für $C_{20}H_{15}O_3Cl$:	für $C_{20}H_{15}O_3Cl + 2H_2O$:
70,90 %	63,09 %
4,43 %	5,07 %
10,31 %	9,48 %

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Analysenzahlen keineswegs der erwarteten Säure selbst. Sie stimmen dagegen gut bei Annahme von 2 Molekülen Krystallwasser. Boisseau erhielt einmal Zahlen, welche für die krystallwasserhaltige Säure, das andere Mal Werte, welche für die krystallwasserfreie Säure sprechen. Er erkannte aber den Krystallwassergehalt nicht.

Es wurden nun Versuche zur direkten Feststellung des Krystallwassers unternommen:

1. 0,5212 g der aus 50-prozentiger Essigsäure krystallisierten Säure wurden im Trockenschrank zwei Stunden auf 100° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,0294 g, d. i. 11,08 %, während der für 2 Moleküle Wasser berechnete Verlust 9,61 % ausmachen sollte. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf 115° stieg der Gewichtsverlust auf 11,51 %. Schon nach dem ersten Erhitzen erschienen aber die anfangs glänzenden Krystalle nicht nur matt, sondern auch bräunlich-gelb gefärbt, woraus schon auf eine tiefer greifende Zersetzung geschlossen werden konnte. In verdünnter Natriumcarbonatlösung war die erhitzte Substanz *nicht* mehr vollständig klar löslich, was auf eine durch das Erhitzen verursachte partielle Kohlen*dioxyd*abspaltung hindeutete. Diese Annahme würde auch den zu hoch gefundenen Gewichtsverlust beim Trocknen erklären.

2. Eine zweite Probe (0,2654 g) der Säure erfuhr,

während 36 Stunden im Vakuumexsikkator über Natronkalk belassen, *keine* Gewichtsabnahme, verlor aber wieder 11,08 % an Gewicht, als sie 2 Stunden langsam auf nur 100° erhitzt wurde. Auch hier war die getrocknete Substanz bräunlich-gelb gefärbt und nicht mehr klar in Sodalösung löslich.

3. Im Vakuum über Chlorcalcium verlor die Substanz zwar, ohne sich gelblich zu färben, allmählich Krystallwasser, wie folgende Tabelle zeigt:

	Gewichtsverlust	Prozent
Nach 48 Stunden:	0,0200 g	3,91 %
» 84 Stunden:	0,0232 g	4,54 %
» 1 Woche:	0,0284 g	5,56 %
» 5 Wochen:	0,0332 g	6,49 %

Selbst nach 5 Wochen aber war die Substanz nicht gewichtskonstant.

4. Da demnach die Bestimmung des Krystallwassers durch Erhitzen der Substanz und Wägung des Rückstandes nicht gut angängig war, anscheinend weil gleichzeitig Kohlendioxyd abgespalten wurde, wurde jetzt das abgespaltene Wasser direkt zur Wägung gebracht.

Zu diesem Zweck wurde eine neue Probe der lufttrockenen Säure in einem gewogenen, trockenen, durch eingeschliffene Glashähne verschließbaren U-Rohr in einem langsamen Strom trockener, kohlendioxydfreier Luft langsam bis auf 90° erhitzt (Glycerinbad) und 2 Stunden bei 90–95° belassen. Der bei dieser Temperatur entwickelte Wasserdampf wurde durch den Luftstrom in ein gewogenes Chlorcalciumrohr getrieben. Die erhitzte Säure war wieder bräunlich-gelb gefärbt.

0,5402 g Substanz lieferten
0,0530 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Cl + 2H_2O$:
9,81 %	9,61 %

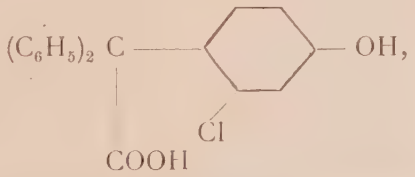
Der Gewichtsverlust der erhitzten Säure war größer; er betrug 0,0618 g = 11,44 %. Man sieht also klar, daß er nicht nur durch die Abspaltung von Wasser bedingt wird. Dementsprechend enthielt der Rückstand etwas mehr Chlor als berechnet.

0,1648 g Substanz gaben
0,0676 g Chlorsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Cl - 2H_2O$:
Cl 10,13 %	9,48 %

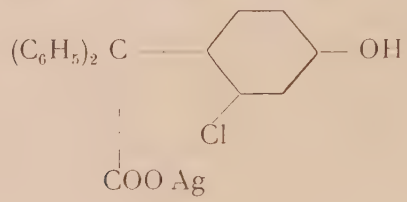
Die wasserhaltige Säure ist in Alkohol und Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. In Eisessig ist sie in der Kälte ziemlich leicht löslich, während sie in Äther und von heißem Benzol nur schwer aufgenommen wird.

Die angenommene Konstitutionsformel der Säure,



unterliegt keinem Zweifel, da der Benzilsäurerest erfahrungsgemäß nur in die Para- oder eine der Orthostellungen zum Phenolhydroxyl eingreift. Im ersten Falle entsteht eine Säure, im letzteren ein Lacton, wie ein solches übrigens auch hier als Nebenprodukt gebildet wird. (Vergleiche Seite 86.)

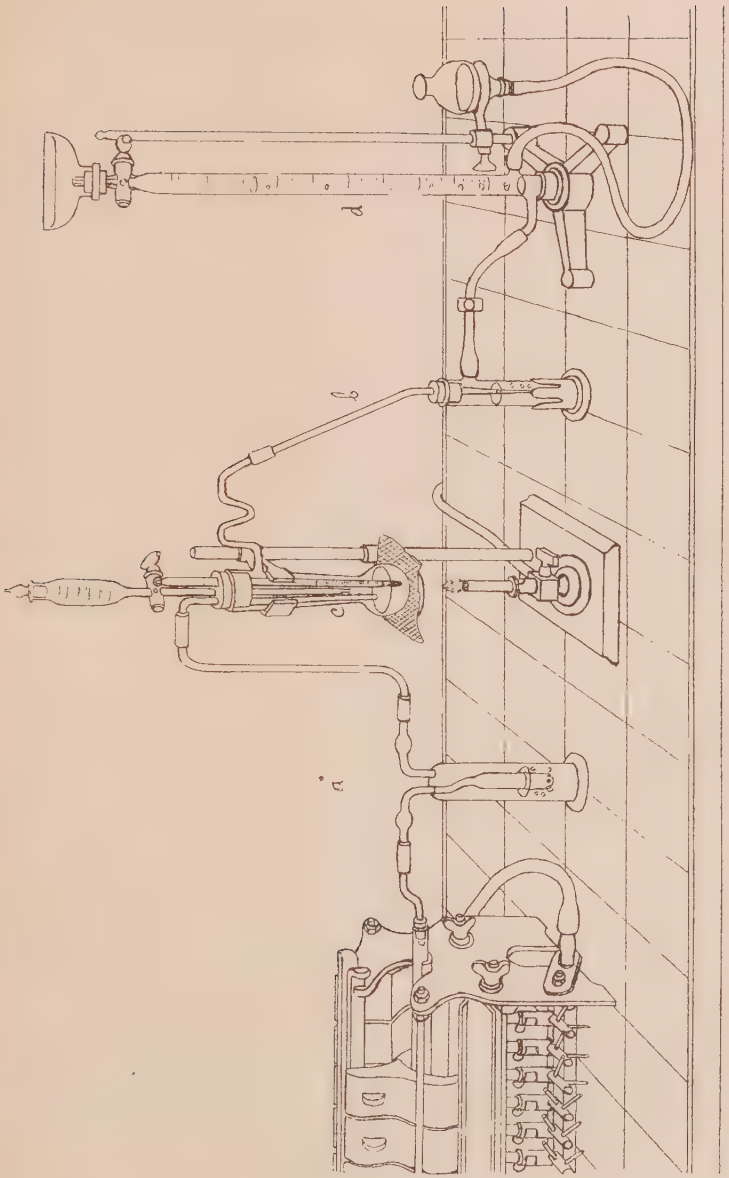
4-oxy-2-chlortriphenylessigsaures Silber.



0,5 g der Säure wurden in ein wenig Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniakgas durch Einleiten eines kohlendioxydfreien Luftstromes vertrieben und zu der filtrierten Lösung Silbernitratlösung in geringem Überschuß hinzugefügt. Der ausfallende, weiße, käsige Niederschlag wurde gut ausgewaschen und zunächst auf abgeriebenen porösen Ton, der zuvor mit Äther sorgfältig abgespült worden war, gestrichen und sodann im Vakuum getrocknet.

0,1977 g Substanz gaben
0,0472 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3ClAg$:
Ag 23,88 %	24,24 %



Quantitative Kohlenoxydabspaltung

aus der 4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure.

Die quantitative Kohlenoxyd-Abspaltung wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Art vorgenommen [1], d. h. in dem nebenstehend skizzierten Apparat. In dem Rundkölbchen **c**, von besonderer Form, an welches ein Ableitungsrohr angeschmolzen ist, wird eine gewogene Menge der obigen Säure gebracht. Das Kölbchen wird durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, der ein Gasleitungsrohr, einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Thermometer trägt. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß **b** mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung, dann ein Schiff'sches Azotometer **d** dicht angefügt. Nachdem aus dem ganzen Apparat die Luft mittels eines trockenen Kohlendioxydstromes (entwickelt durch Erwärmen von Natriumbicarbonat) verdrängt worden ist, läßt man aus dem Tropftrichter 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf die Substanz fließen. Sofort beginnt bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Entwicklung von Kohlenoxyd, welches im Azotometer aufgefangen wird. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst orange und nimmt schließlich eine tiefere Nuance an. Die Hauptmenge des Kohlenoxyds entwickelt sich schon bei Zimmertemperatur; durch gelindes Erwärmen auf 50° wurde die Reaktion vollendet.

[1] Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 53-54 (1906). auch v. Siemiradzki, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1908, S. 15.

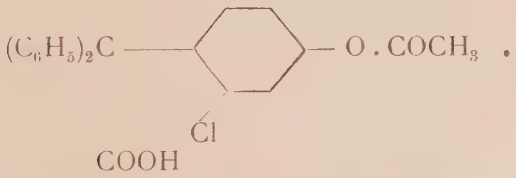
0,2440 g Substanz lieferten
16,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 704 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet [1] für $C_{20}H_{15}O_3Cl + 2H_2O$:
CO 7,20 %	7,48 %

Das im Azotometer angesammelte Gasvolum betrug 17,9 ccm. Zur Bestimmung der stets beigemengten geringen Luftmenge wurde das Gas in ammoniakalische Kupferchlorürlösung übergedrückt, von der es bis auf einen Rest von 1,3 ccm absorbiert wurde. Dieser Rest ist als Stickstoff zu betrachten, dessen Volum einer Luftmenge von rund 1,6 ccm entspricht. Dieselbe wurde von den obigen 17,9 ccm in Abzug gebracht. In der zwischengeschalteten Bicarbonatlösung konnte keine schwefelige Säure nachgewiesen werden.

Das zurückbleibende Produkt der Kohlenoxydabspaltung soll unten (vergl. S. 78) beschrieben werden.

4-Acetoxy-2-Chlortriphenylessigsäure,



Das Acetylderivat der vorliegenden Säure ist bereits von Boisseau in der üblichen Weise dargestellt und

[1] Nach der Tabelle für volumetrische Stickstoffbestimmungen von Wolff und Baumann (Berlin, 1886, Springer). Die Litergewichte von Stickstoff und Kohlenoxyd können für diesen Zweck als gleich betrachtet werden.

analysiert worden. Er beschreibt es als rhombenförmige Täfelchen (krystallisiert aus Eisessig + Wasser) vom Schmelzpunkt 226–227°.

Ich kann diese Angaben bestätigen. Das Produkt krystallisiert aus Benzol-Ligroin als farblose Stäbchen, aus Chloroform-Ligroin in Form von farblosen, konzentrisch gruppierten Krystallbüscheln.

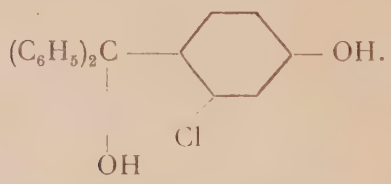
Die im Vakuum über Natronkalk getrocknete Substanz wurde auf ihren Chlorgehalt untersucht.

0,1675 g Substanz lieferten
0,0602 g Chlorsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4Cl$:
Cl 8,96 %	9,33 %

In Aceton ist der Körper sehr leicht löslich, während er in Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin ziemlich schwer in der Kälte, jedoch leichter in der Hitze löslich ist.

4-Oxy-2-Chlortriphenylcarbinol.



Jetzt wurde versucht, die in Rede stehende Oxy-Chlortriphenylessigsäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd in ein Oxy-Chlortriphenylcarbinol überzuführen und wo möglich zwei isomere Formen des letzteren zu fassen.

3 g der Säure wurden mit 45 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es trat sofort eine starke Kohlenoxydentwicklung ein, und die Mischung wurde nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur klar. Eine Erwärmung des Gemisches ist zu vermeiden. Auch überlasse man es nicht länger als bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung sich selbst, da bei längerem Stehen eine Sulfonierung eintreten könnte [1]. Die Lösung war tief orange gefärbt mit einem Stich ins Grünliche. Sie wurde unter Umrühren in einen Liter kaltes Wasser gegossen. Hierbei fiel ein bräunlicher, flockiger Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt auf Wasserzusatz in Form von unregelmäßig sechsseitigen Tafeln, die unter dem Mikroskop farblos, makroskopisch betrachtet, goldgelb und glänzend erscheinen. Beim Stehen der gelben Krystalle im Vakuum über Chlorcalcium, wurden sie nach kurzer Zeit (3—4 Stunden) *orangerot*, was auf eine partielle Anhydrisierung des Carbinols zu dem entsprechenden Chinoid oder Semianhydrid [2] hindeuten könnte. In der Tat hat Bistrzycki [3] beobachtet, daß das p-Oxytriphenylcarbinol bei längerem Verweilen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure in ganz erheblichem Maße Wasser abspaltet (dagegen nicht über Natronkalk !).

Die zur Analyse gebrachte Substanzprobe war

[1] Bistrzycki u. Landtwing: Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 686 (1908). Hans v. Liebig: Annal. d. Chemie, **360,** 203 (1908).

[2] Bistrzycki u. Herbst: Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3075 (1901). Vergl. Pfefferkorn: Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie, **II,** 66 (1905).

[3] Gefl. Privatmitteilung.

aus Chloroform + Ligroin in Form von gelben, konzentrisch gruppierten Prismen erhalten worden. Über Natronkalk (ohne Vakuum) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, erfuhren die Krystalle keine Farbenveränderung. Sie schmolzen nach vorhergehendem Erweichen bei 104–105° unter Braunorangefärbung und gleichzeitiger Wasserabspaltung und erweisen sich als sehr leicht löslich in Alkohol oder Aceton, während sie in Benzol in der Kälte weniger leicht löslich sind. Aus der kalten alkoholischen Lösung krystallisiert die Verbindung bei allmählichem Wasserzusatz in gelblichen, mikroskopischen, gut ausgebildeten, prismatischen Tafeln.

0,1536 g Substanz gaben
0,0698 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2Cl$:
Cl 11,24 %	11,43 %

In verdünnter, kalter Sodalösung ist das so erhaltene Carbinol in der Kälte nicht vollständig löslich, wohl aber bei einigem Kochen. Bei vorsichtigem Ansäuern mit Essigsäure fällt ein weißer Niederschlag aus. In n-Kalilauge löst sich die feingepulverte Substanz bei ganz kurzem Schütteln klar mit gelber Farbe, die nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, verblaßt. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die klare alkalische Lösung wird ein weißer Niederschlag erhalten, der, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, den *gleichen* Schmelzpunkt (104–105°) besitzt wie die Ausgangssubstanz. Demnach dürfte keine Umwandlung in eine isomere Form eingetreten sein. (Vergl. Seite 61 ff.) Dennoch liegen Anzeichen vor, die für die Existenz einer isomeren Form sprechen. Es wurde nämlich be-

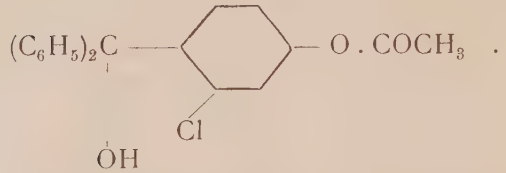
obachtet, daß bei der Krystallisation des Rohcarbinols aus heißem Petroläther sich zunächst *hellgelbe* Krystalle und erst nach Verlauf von etwa 36 Stunden eine kleine Menge *farbloser* Krystalle ausschieden. Beide Arten wurden mechanisch von einander getrennt und ihr Schmelzpunkt festgestellt. Es ergab sich, daß die gelben Krystalle bei 104–105° *unter Wasserabgabe* schmolzen, während die farblosen zwar bei derselben Temperatur schmolzen, jedoch erst bei 160–162° eine Zersetzung (wahrscheinlich Wasserabspaltung) erfuhren. (Vergleiche Seite 63.)

Auch in ihrer Löslichkeit in gleichen Mengen n-Kalilauge zeigten sie eine Verschiedenheit. Die gelbe Form ging in der Kälte augenblicklich in Lösung, während die gleiche Menge der farblosen Substanz unter denselben Bedingungen sich langsamer löste, um sich nach einigen Stunden als Kaliumsalz in Form von silberglänzenden Blättchen abzuscheiden, während die alkalische Lösung der gelben Form klar blieb.

Leider war die Menge der farblosen Krystalle so gering, daß nach Feststellen dieser Eigenschaften nichts mehr für die Analyse übrig blieb. Um eine einigermaßen ausreichende Quantität zur genauen Untersuchung dieses Körpers, der übrigens nur einmal und zwar am Schlusse der Arbeit erhalten wurde, zu gewinnen, müßten relativ große Mengen der 4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure in Arbeit genommen werden.

Es sei noch erwähnt, daß die nach Seite 68 erhaltene *Säure* ganz speziell durch fraktionierte Krystallisation auf ihre Einheitlichkeit untersucht wurde, um dem Einwand zu begegnen, daß die eben erwähnten farblosen Carbinolkrystalle aus einer Beimengung der Säure stammen könnten. Die letztere erwies sich aber als einheitlich.

4-Acetoxy-2-Chlortriphenylcarbinol,



Das für die Acetylierung verwendete Carbinol war aus seinem festen Kaliumsalz (vergl. S. 81) gewonnen worden, indem dieses in Wasser gelöst und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet worden war.

1 g dieses Carbinols, das ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vorstellte, wurde in der üblichen Weise (S. 23) acetyliert. Das zunächst in Form eines dicken Öles erhaltene Produkt wurde bei dreistündigem Stehen mit Wasser allmählich fest. Es wurde dann mit Wasser gut ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Aus 92-prozentigem Alkohol krystallisiert es in rhombenförmigen, hellgelben Tafeln ; ähnlich aus Eisessig + Wasser oder aus Chloroform-Ligroin. Die Hauptmenge wurde aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert und schmolz dann bei 147–148°.

Die Substanz ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich. Vorsichtige Zugabe von Wasser bewirkt eine Ausscheidung von mikroskopischen, rhombenförmigen Blättchen, welche zu Gruppen vereinigt sind. In Äther, Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform ist die Löslichkeit groß. Auch aus heißem Ligroin kann das Acetylprodukt krystallisiert erhalten werden.

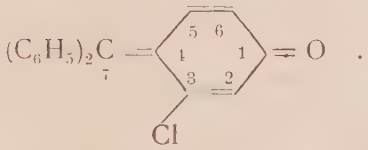
Die im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Verbindung führte bei der Chlorbestimmung zu folgenden Zahlen :

0,1720 g Substanz gaben
0,0694 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3Cl$:
Cl 9,99 %	10,07 %

7,7-Diphenyl-3-Chlorchinomethan [1]

[Chin-3-Chlor-p-Fuchson [2]**],**



Nun wurde versucht, das Carbinol zum entsprechenden Chinoid zu anhydrisieren. 0,9724 g krystallisiertes und trockenes 4-Oxy-2-Chlortriphenylcarbinol (aus Chloroform-Ligroin krystallisiert) wurden in ein Reagensglas gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der ein Gaszu- und ein Gasableitungsrohr trug, verschlossen wurde, und in einem langsamen Strom trockener Luft allmählich (im Schwefelsäurebade) erhitzt. Zwischen 65° und 70° wurde das anfangs hellgelbe Carbinol orangerot; bei 80–85° erweichte die Substanz teilweise und bei 110° völlig unter Abgabe von Wasser. Der entweichende Wasserdampf wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei dem ersten Versuche steigerte man die

[1] Benennung nach Bistrzycki u. Herbst. Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2336 (1903).

[2] Benennung nach v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2856 (1904).

Temperatur bis auf 140°, bei dem zweiten nur bis auf 120°. Auch während des Abkühlens ließ man den trockenen Luftstrom durch den Apparat streichen. Die ganze Operation erforderte etwa 2 ½ Stunden.

I. 0,9724 g Substanz lieferten
0,0518 g Wasser.

II. 0,6580 g Substanz gaben
0,0352 g Wasser ab.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2Cl-H_2O$:
	I.	II.	
H_2O	5,33 %	5,35 %	5,79 %

Die zurückbleibenden Schmelzen waren braunrot. Nach früheren Erfahrungen mit verschiedenen analogen Chinoiden war vorauszusehen, daß es nicht leicht sein würde, das Chlorchinoid krystallisiert und rein zu erhalten, da diese Chinoide eine außerordentliche Neigung zeigen Wasser, z. B. aus der Luft, anzuziehen und sich in die entsprechenden Oxycarbinole zurückzuverwandeln. Es wurde daher die Schmelze aus dem Versuche I unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in trockenem Benzol aufgenommen und die erhaltene braunrote Lösung mit trockenem Ligroin und später mit Petroläther bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen der Lösung unter Luftabschluß schieden sich rötliche Krystallwarzen aus, die denselben Schmelzpunkt wie das 4-Oxy-2-Chlortriphenylcarbinol zeigten und sich wie letzteres bei 105° zersetzten. Offenbar hatte der in der Schmelze vorhandene chinoide Körper trotz aller Vorsicht doch wieder Wasser aufgenommen.

Daher wurde die im zweiten Versuche zurückbleibende Schmelze in kleine Stücke zerschlagen, über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum kurze Zeit aufbewahrt und ohne weiteres auf ihren Schmelzpunkt geprüft und analysiert. Sie schmilzt unscharf zwischen 62° und 74°. Doch ist diese Angabe nicht zuverlässig, da es sich um eine nicht krystallisierte Substanz handelte, die überdies wegen ihrer tiefroten Färbung nicht gut zu beobachten war. Eine vollständig klare Schmelze erhielt man um 74°.

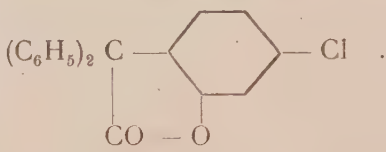
Die Chlorbestimmung geschah nach Carius durch achtstündiges Erhitzen auf 300°.

0,1851 g Substanz lieferten
0,0888 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{13}OCl$:
Cl 11,87 %	12,14 %

Demnach ist nicht daran zu zweifeln, daß das erstrebte Chinoid vorliegt. Daß es nicht gelang, diese Verbindung wie auch gewisse andere Chinoide zu krystallisieren, ist nicht auffallend. Ist es doch bekannt, daß gerade in der Triphenylmethanreihe manche Glieder ein merkwürdig geringes Krystallisationsvermögen besitzen, deren nächste Verwandte oft außerordentlich leicht krystallisieren, eine Erfahrung, die auch im hiesigen Laboratorium wiederholt gemacht wurde.

4-Chlor-2-Oxytriphenylessigsäurelacton,



Die bei der Kondensation von Benzilsäure mit m-Chlorphenol erhaltene Benzolschicht (Seite 69) wurde so lange mit verdünntem Ammoniakwasser ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure eine nur noch ganz schwache Opalescenz wahrnehmbar war. Darauf wurde die Benzollösung in eine Krystallisierschale filtriert und verdunstet. Es bleiben gelbe Aggregate von konzentrisch gruppierten Prismen zurück. Sie wurden aus Äthylalkohol (92 %) umkrystallisiert, aus dem sie in Form von großen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 115°,5 erhalten wurden. Sie erwiesen sich als unlöslich in verdünnter Sodalösung und chlorhaltig. Die daraufhin gehegte Vermutung, daß hier ein Lacton vorliege, analog wie z. B. bei der Kondensation von m-Kresol mit Benzilsäure (Bistrzycki und Nowakowski[1]), wurde durch die Analysen bestätigt. Für dieselben war die Verbindung im Vakuum über Natronkalk getrocknet worden.

I. 0,1804 g Substanz lieferten
0,4946 g Kohlendioxyd und
0,0677 g Wasser.

II. 0,1932 g Substanz gaben
0,0860 g Chlorsilber.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3069 (1901).

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Cl$:
C 74,77 %	74,88 %
H 4,17 %	4,06 %
Cl 11,01 %	11,08 %

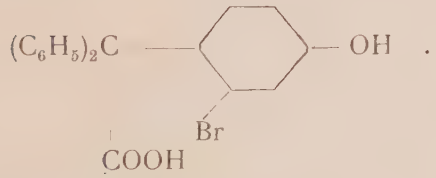
Die Ausbeute an rohem Lacton betrug 4,5 g=21,2 % der theoretisch möglichen Menge.

Bei Zimmertemperatur ist die Verbindung sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, minder leicht in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. In heißem Ligroin ist die Substanz schwer löslich; aus der heißen Lösung scheidet sie sich in farblosen, langen, zugespitzten Prismen aus, desgleichen aus der Lösung in Aceton auf Zusatz von Wasser. Aus Eisessig + Wasser erhält man farblose, sternförmig gruppierte Prismen.

Dieses Lacton ist von Boisseau nicht isoliert worden.

III. Benzilsäure und m-Bromphenol.

4-Oxy-2-Bromtriphenylessigsäure,



Ähnlich wie das m-Chlorphenol kondensiert sich auch das m-Bromphenol mit Benzilsäure.

5,3 g der letzteren (1 Molekül) wurden in der auf Seite 68 beschriebenen Weise mit 4 g m-Bromphenol (1 Molekül) mittels 7,5 g wasserfreiem Zinntetrachlorid

(1 1/4 Moleküle) in 35 ccm Benzol kondensiert. Das Kochen wurde etwa eine halbe Stunde fortgesetzt, bis sich das anfangs klare Gemisch allmählich gelb, orange und schließlich tief rot gefärbt hatte. Nach dem Erkalten der Lösung wurde das überschüssige Zinntetrachlorid durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Da eine Vorprobe zeigte, daß die gebildete Säure sich mit verdünnter Sodalösung leicht extrahieren ließ, wurde diese angewandt, nicht (wie bei der 4-Oxy-2-Chlortriphenylessigsäure [1]) Ammoniak. Die wäßrig-alkalische Schicht wurde filtriert und mit Salzsäure übersättigt: die 4-Oxy-2-Bromtriphenylessigsäure fiel als schneeweißer, pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf porösen Ton gestrichen wurde. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 5,7 g, d. i. 65 % der theoretisch möglichen Menge. Das Produkt krystallisiert gut aus heißer 50-prozentiger Essigsäure in farblosen, konzentrisch gruppierten Prismen. Diese zeigten, nach vorhergehender Rotfärbung, einen unscharfen Schmelzpunkt bei 212°. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, spaltet die Säure schon in der Kälte reichliche Mengen Kohlenoxyd ab, wobei die Lösung eine tief orange Färbung mit grünlichem Schimmer annimmt.

Hervorzuheben ist der auffallende Farbenumschlag, welchen die weiße, krystallisierte Säure aufwies, als sie in einem Vakuumexsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt wurde. Sie nahm schon nach einigen Stunden eine Rosafärbung an, welche nach Verlauf von 12 Stunden recht ausgesprochen wurde. Ließ man die Substanz, mit einem Trichter bedeckt, wieder an der Luft stehen, so verschwand die Färbung in 1/4 bis 1/2 Stunde.

[1] Vergleiche Seite 69.

indem gleichzeitig ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar war. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die 4-Oxy-2-Bromtriphenylessigsäure aus 50-prozentiger Essigsäure mit einem Molekül Krystallessig krystallisiert, was das Auftreten des Essigsäuregeruches erklärt. Woher aber die erwähnte Rotfärbung stammt, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben.

Eine Brombestimmung in einer *luft*trockenen Probe ergab aus

0,1624 g Substanz
0,0660 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Br + CH_3COOH$:
Br 17,29 %	18,06 %

Anscheinend hatte die Substanz aus der Luft etwas Wasser angezogen.

Nun wurden folgende Versuche angestellt, um die vermutete Gegenwart von Krystallessig qualitativ und quantitativ zu beweisen.

1. Der qualitative Nachweis wurde ausgeführt, indem etwa 0,7 g Säure in einem durch eingeschliffene Glashähne verschließbaren U-Rohr (im Glycerinbade) erwärmt wurden. Durch die eine der beiden Ansatzröhren trat während der ganzen Operation ein trockener, kohlendioxydfreier Luftstrom ein; in die andere schob man zusammengerolltes, blaues Lackmuspapier und verband sie weiter mit einem in blaue Lackmuslösung tauchenden Gasableitungsrohr. Schon bei 35° spalteten sich Säuredämpfe ab, welche das blaue Papier *rot* färbten. Bald darauf kondensierten sich die Säuredämpfe im Ableitungsrohr und färbten die blaue Lackmustinktur stark *rot*. Der Geruch der aus der Lösung

entweichenden Dämpfe ließ keinen Zweifel darüber, daß tatsächlich eine Essigsäurespaltung erfolgte. Über 95° wurde nicht erhitzt. Die gelblichbraune Färbung der anfangs weißen Säure ließ auf eine chemische Veränderung schließen. Das erhitzte Produkt wurde mit verdünnter Sodalösung behandelt, wobei *fast* alles in Lösung ging. Aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt, getrocknet, und aus Chloroform + Ligroin umkrystallisiert, zeigte die 4-Oxy-2-Bromtriphenylessigsäure *keine* Farbenveränderung mehr bei einstündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 100°.

2. Eine gewogene Menge der vorher im *Vakuum* über Chlorcalcium getrockneten Säure wurde auf einem tarierten Uhrglase im Trockenschrank eine Stunde lang auf 110° erhitzt. Die Krystalle wurden dabei matt und gelblich braun. Der Gewichtsverlust betrug

$$0{,}1666\ \text{g} = 11{,}81\ \%\ ;$$

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Br + CH_3COOH$:

$$1\ \text{Mol.}\ CH_3COOH = 13{,}54\ \%$$

Der gefundene Gewichtsverlust entspricht nicht ganz dem theoretisch berechneten, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die Substanz schon *vor* dem Erhitzen die fehlenden 1,7 Prozente im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium verloren hatte.

Die erhitzte Substanz wurde mit kalter, verdünnter Sodalösung behandelt. Die Tatsache, daß nicht alles in Lösung ging, zeigt, daß die Carboxylgruppe eine teilweise Abspaltung erlitten hatte. Der ungelöste Teil wurde abfiltriert, die Säure durch verdünnte Salzsäure aus dem Filtrat gefällt, getrocknet und dieses Mal aus Chloroform + Ligroin umkrystallisiert. Die so erhal-

tenen farblosen, konzentrisch gruppierten Prismen nehmen bei 220° eine gelbe Farbe an und schmelzen zwischen 222° und 223° zu einer klaren, roten Flüssigkeit.

Eine Probe dieser Krystallisation wurde *bei* 95° *getrocknet* und ihr Bromgehalt bestimmt:

I. 0,1616 g Substanz gaben
0,0896 g Bromsilber.

II. 0,1530 g Substanz lieferten
0,0856 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Br$:
	I.	II.	
Br	23,52 %	23,78 %	20,89 %

Da der zu hoch gefundene Bromgehalt auf eine beim Trocknen erfolgte Kohlendioxydabspaltung hindeutete, wurde der zurückbleibende Teil mit verdünnter Sodalösung behandelt, und wirklich ging ein ansehnlicher Teil *nicht* in Lösung.

Eine Probe der rohen Säure (von einer neuen Kondensation) wurde daher aus Chloroform + Ligroin krystallisiert und jetzt *im Vakuum* über Chlorcalcium analysentrocken gemacht. Sie ergab folgenden, nunmehr stimmenden Bromgehalt:

0,1470 g Substanz lieferten
0,0706 g Bromsilber.

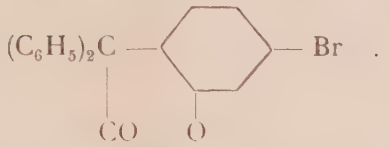
	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Br$:
Br	20,44 %	20,89 %

Die krystallessigfreie Säure ist leicht löslich in kaltem Alkohol ; beim Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheiden sich konzentrisch gruppierte, feine, mikroskopische Nadeln aus. Auch in Eisessig ist die Säure beträchtlich löslich, hingegen ziemlich schwer löslich in heißem Benzol. In Aceton ist sie in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisiert aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser als prächtige, sternförmig gruppierte, mikroskopische Prismen wieder aus.

Wird die Säure etwa 30° über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt eine starke Gasentwicklung ein. In einem besondern Versuche wurde das entwickelte Gas mit Hilfe eines trockenen, kohlendioxydfreien Luftstromes in zwei Cylinder übergetrieben, von denen der eine mit Silbernitratlösung, der andere mit Barytwasser beschickt war. Es zeigte sich, daß nicht bloß Kohlendioxyd, sondern auch reichliche Mengen von Bromwasserstoffgas abgespalten wurden, daneben auch Wasserdampf. Allem Anschein nach tritt eine sehr tief greifende Zersetzung ein, deren weitere Aufklärung noch auszuführen bleibt.

Es wäre recht erwünscht gewesen, die vorliegende bromierte Säure nunmehr in das entsprechende Carbinol überzuführen und dieses mit dem oben beschriebenen Chlorcarbinol zu vergleichen. Leider erlaubte die zur Verfügung stehende Zeit nicht, diese Untersuchung weiter zu verfolgen. Dieselbe wird im hiesigen Laboratorium von anderer Seite aufgenommen werden.

4-Brom-2-Oxytriphenylessigsäurelacton,



Nachdem die 4-Oxy-2-Bromtriphenylessigsäure aus der Benzollösung extrahiert worden war (vergl. S. 88), wurde letztere zunächst mit Wasser gewaschen, dann klar filtriert und verdunsten gelassen. Es blieb ein neutraler Körper in Form von gelblich gefärbten, rhombenförmigen Tafeln zurück. Diese sind nur schwer löslich in heißem Alkohol, woraus sie als farblose, mikroskopische Rhomboeder auskrystallisieren. Der Körper schmilzt bei 136–136,5°. Er ist leicht löslich in kaltem Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol, leichter in der Hitze. In heißem Eisessig löst er sich leicht und krystallisiert bei Zugabe von Wasser wieder aus. Aus heißem Ligroin krystallisiert die Substanz beim Erkalten in farblosen, an beiden Enden zugespitzten Prismen.

Die zur Analyse gebrachte Probe wurde vorher im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Man fand, daß

0,1866 g Substanz
0,0952 g Bromsilber lieferten.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Br$:
Br 21,71 %	21,92 %

Entstehungsweise, Verhalten und Zusammensetzung berechtigen dazu, den Körper als 4-Brom-2-Oxytriphenylessigsäurelacton zu betrachten. Die Stellung des Bromatoms in 4 ist zwar nicht streng bewiesen, jedoch viel wahrscheinlicher als die in 6.

CURRICULUM VITAE.

Ich, William J. Wohlleben, Sohn der Eheleute Johann Wohlleben und Katharina Pemmers, wurde am 19. Januar 1876 zu Chicago, Ill., U. S. A. geboren. Nach Beendigung meiner Studien im St. Mary's Institute, Dayton, Ohio, war ich vom Jahre 1899 bis 1904 als Lehrer in einer Realschule zu St. Louis, Mo. tätig. Im Oktober 1904 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg (Schweiz) immatrikuliert und bestand nach der vorgeschriebenen Studienzeit die Licentiatsprüfungen in der Mineralogie, Chemie, Geologie und Physik.

Während meiner Studien an der genannten Universität besuchte ich die Vorlesungen und Laboratorien folgender Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, von Estreicher, de Girard, Glücksmann und von Kowalski.

Allen meinen geehrten Herren Professoren drücke ich meinen ergebensten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.

-Jodpher